

Einführung in die Komplexchemie

Historische Einführung

1 Die Struktur von Komplexverbindungen

1.1 Nomenklatur von Komplexen

1.2 Die Liganden

1.2.1 Einzählige Liganden

1.2.2 Mehrzählige Liganden

Zwei-, drei-, vier- und sechszählige Liganden, makrocyclische Liganden, Kronenether, Cryptanden

1.3 Koordinationszahlen und mögliche Anordnungen

Die Koordinationszahlen 2, 3, 4, 5; lineare, trigonal-planare, tetraedrische, quadratische, trigonal-bipyramidale, quadratisch-pyramidale, oktaedrische und trigonal-prismatische Anordnung, die Koordinationspolyeder der Koordinationszahlen oberhalb von 6

2 Isomerie bei Komplexen

2.1 Konstitutionsisomerie

2.1.1 Bindungsisomerie

2.1.2 Ionisationsisomerie und Hydratisomerie

2.1.3 Koordinationsisomerie und Polymerisationsisomerie

2.2 Stereoisomerie

Enantiomerie bei tetraedrischen Komplexen, *cis-trans*-Isomerie bei quadratisch-planaren, *mer-fac*-Isomerie und Enantiomerie bei oktaedrischen Komplexen

3 Die Stabilität und Reaktivität von Komplexen

Massenwirkungsgesetz und Komplexbildung,
Komplexbildungskonstante, labile und inerte, stabile und instabile Komplexe

3.1 Der Chelat-Effekt

3.2 Der *trans*-Effekt

3.3 Elektronenübertragung in Komplexen, Mechanismen von Redoxreaktionen

3.3.1 Elektronenübertragung über die äußere Sphäre

3.3.2 Elektronenübertragung über die innere Sphäre

4 Bindung in Komplexen

4.1 Hybridisierung in Komplexen

4.2 Valenzstruktur-Theorie

4.3 Ligandenfeld-Theorie

Symmetrieelemente, Punktgruppen

4.3.1 Die d-Orbitale

4.3.2 d-Orbitale im Ligandenfeld

Die Konfigurationen d^1 - d^{10} im oktaedrischen Ligandenfeld, high-spin und low-spin-Komplexe, Paarbildungsenergie im oktaedrischen Ligandenfeld

4.3.3 Faktoren, welche die Stärke des Ligandenfelds beeinflussen

4.3.4 Ligandenfeldstabilisierungsenergie

4.4 Der Jahn-Teller-Effekt

4.5 Das Ligandenfeld bei tetraedrischer Koordination

4.6 Das Ligandenfeld bei quadratischer Koordination

4.7 Das Ligandenfeld bei trigonal-prismatischer Koordination

4.8 Molekülorbitaltheorie von Komplexen

Was ist Komplexchemie? Warum ist Komplexchemie wichtig?

Komplexchemie ist die Molekülchemie der Übergangsmetalle !

Die Chemie der Übergangsmetall-Ionen in Lösung ist immer Komplexchemie, besonders in wässriger Lösung !

Qualitative und quantitative Analyse von Übergangsmetallionen kann ohne Kenntnis der Komplexchemie nicht verstanden werden !

In der Biochemie spielen Metallionen enthaltende Enzyme eine wichtige Rolle zur Strukturbildung von Proteinen, für Elektronentransfer-Reaktionen und zur Sauerstoffbindung (Atmung, Photosynthese).

Lehrbücher

Lutz H. Gade „*Koordinationschemie*“, Wiley-VCH

Sehr empfehlenswert und komplett, von den Grundlagen bis zu Inhalten des Hauptstudiums

Sehr kompakt, teilweise in die Tiefe gehend ist das von **C. Janiak** verfasste Kapitel 2 in **E.Riedel** (Hrsg.) „*Moderne Anorganische Chemie*“, deGruyter-Verlag

Grundzüge der Komplexchemie finden sich aber auch in den entsprechenden Kapiteln der gängigen Lehrbücher wie

James E. Huheey, Keiter, Keiter „*Anorganische Chemie*“, deGruyter-Verlag (gut und ausführlich)

Riedel „*Anorganische Chemie*“, deGruyter-Verlag (etwas knapp)

Historische Einordnung

Komplexverbindungen sind schon lange bekannt.

Erste dokumentierte Beobachtung durch den Alchimisten *Andreas Libavius* 1597: Einwirkung einer Lösung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und NH_4Cl auf die Cu/Sn-Legierung Bronze ergibt Blaufärbung der Lösung

1704 *Diesbach und Dippel* entwickeln die erste Synthese für Berliner Blau

Der Begriff „Komplex“ stammt aus dem 19. Jahrhundert und aus dem Bemühen, die damals bekannten chemischen Verbindungen zu klassifizieren.

Verbindungen erster Ordnung = aus Atomen aufgebaut

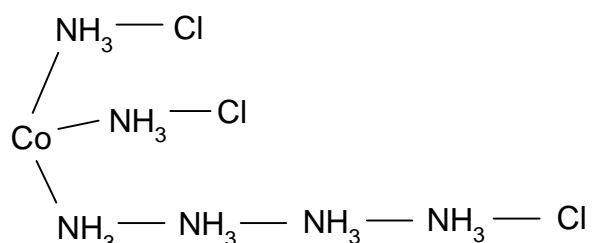
Verbindungen höherer Ordnung = durch Zusammenschluss von Molekülen aufgebaut

Eine stabile, kristalline Substanz wie „ $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ “ war in ihrer Konstitution zu dieser Zeit ein Rätsel.

Sophus Mads Jørgensen (Kopenhagen, 1837-1914) vertrat und verbreitete die 1870 von *Christian W. Blomstrand* (Lund, 1826-1897) aufgestellte **Kettentheorie**.

$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ nach Jørgensen:

Das Kobaltatom ist dreiwertig und hat deshalb auch drei Bindungen. In jener Zeit wurde zwischen „Wertigkeit“ und „Valenz“ der Atome eines Elements in einer Verbindung nicht getrennt!



Wichtige Komplexverbindungen, die im 19. Jahrhundert hergestellt wurden:

Entdecker	Jahr	Alte Formel	Heute bekannte Struktur
Vauquelin	1813	$\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	<p>The structure shows two complex ions. On the left is the $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ion, where a central Pd atom is coordinated to four NH₃ ligands in an octahedral-like geometry. On the right is the $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ion, where a central Pd atom is coordinated to four Cl ligands in a tetrahedral geometry.</p>
Gmelin	1822	$\text{Co}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{KCN}$	<p>The structure shows a central Co atom coordinated to six CN ligands in an octahedral geometry. The complex is enclosed in large square brackets with a 3- charge indicated.</p>
Zeise	1827	$\text{PtCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	<p>The structure shows a central Pt atom coordinated to two Cl ligands and an ethylene ligand (H₂C=CH₂) in a square planar geometry. The ethylene ligand is shown as a C=C double bond with two H atoms on each carbon. The complex is enclosed in large square brackets with a - charge indicated.</p>
Peyrone Reiset	1844	zwei verschiedene $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	<p>cis- und trans-Isomere</p> <p>The cis isomer shows a central Pt atom coordinated to two Cl ligands and two NH₃ ligands, with the Cl and NH₃ ligands adjacent to each other. The trans isomer shows a central Pt atom coordinated to two Cl ligands and two NH₃ ligands, with the Cl and NH₃ ligands opposite to each other.</p>

Alfred Werner, der Begründer der modernen Koordinationschemie

Geb. 1866 in Mülhausen (Elsass)
Gest. 1919 in Zürich



Publizierte 1892 in der *Zeitschrift für Anorganische Chemie* einen Aufsatz über „Beiträge zur Konstitution anorganischer Verbindungen“, in dem er der Kettentheorie von Jørgensen ganz neue Vorstellungen über den Aufbau von Komplexverbindungen entgegensetzte.

Nobelpreis für Chemie 1913

„Mit seiner Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms begründete van't Hoff die Stereochemie organischer Komponenten, und es ist Werner unbestreitbares Verdienst, diesen Ansatz in die anorganische Chemie eingeführt zu haben“
(aus der Laudatio auf den Nobelpreisträger A. Werner)

Nomenklaturregeln

A. für die Formelschreibweise

1. Koordinationseinheit in eckige Klammern, wenn Ladung vorhanden als Exponent schreiben
2. Zentralatom vor Liganden
3. Anionische vor neutralen Liganden
4. Alphabetische Reihenfolge innerhalb der Ligandenklassen
5. Mehratomige Liganden in runde Klammern
6. Oxidationszahl als Exponent hinter dem Zentralatom

B. für die Benennung

1. Liganden in alphabetischer Reihenfolge vor dem Namen des Zentralatoms, Zahlworte für Liganden sind di(2), tri(3), tetra(4), penta(5), hexa(6), bei komplizierten Liganden auch durch Multiplikativzahlen bis(2mal), tri(dreimal), tris(dreimal), tetrakis(viermal), pentakis (fünfmal), hexakis(sechsmal)
2. Anionische Liganden erhalten die Endung –o
F⁻ Fluoro, Cl⁻ Chloro, Br⁻ Bromo, I⁻ Iodo, OH⁻ Hydroxo, O²⁻ Oxo, S²⁻ Thio, CN⁻ Cyano, NCS⁻ Thiocyanato, H⁻ Hydrido, CO₃²⁻ Carbonato, NO₂⁻ Nitrito, N³⁻ Nitrido
3. Neutrale und (formal) kationische Liganden haben normale oder spezifische Namen: H₂O Aqua, NH₃ Ammin, CO Carbonyl, NO Nitrosyl
4. Ist die ganze Koordinationseinheit ein Anion, erhält sie die Endung –at, für das Zentralatom wird der lateinische Name verwendet. Ist die Koordinationseinheit neutral, wird der unveränderte deutsche Name verwendet
5. Oxidationszahl (römische Ziffer) des Zentralatoms oder Ladungszahl der Koordinationseinheit (arabische Ziffer) kommen hinter den Namen des Zentralatoms

Die Liganden

Ein Ligand braucht mindestens ein freies Elektronenpaar, das er dem Zentralion zur Verfügung stellen kann. Meist handelt es sich hierbei um ein freies Elektronenpaar („lone pair“).

Liganden sind häufig negativ geladen, manche sind neutral, wenige sind positiv geladen wegen elektrostatischer Abstoßung mit dem Zentralion.

Man unterscheidet in **einzähnige** und **mehrzähnige** Liganden.

Die wichtigsten einzähnigen Liganden

positiv geladen	neutral	negativ geladen
NO ⁺ Nitrosyl-	CO Carbonyl-	CN ⁻ Cyano-
	N ₂ Distickstoff-	OH ⁻ Hydroxo-
	NH ₃ Ammin-	F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ Halogeno-
	OH ₂ Aqua-	
	PR ₃ Phosphan-	

Mehrzählige Liganden

Zweizählige Liganden

Name des Liganden	Formel	Beispiel für einen Komplex	Anordnung
Carbonat	CO_3^{2-}	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3)]^+$	
Nitrat	NO_3^-	$\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$	
Peroxid-Ion	O_2^{2-}	$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]$	
Acetylacetonat ⁻	acac ⁻		

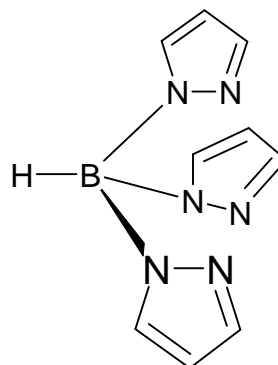
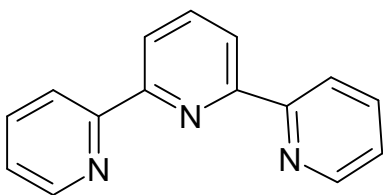
1,2-Diaminoethan	en	$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	
Bipyridin	bipy		
Phenantrolin	phen		

Dreizählige Liganden

Bei dreizähligen Liganden können ganz unterschiedliche räumliche Anordnungen der koordinierenden Atome realisiert werden.

Beispiele:

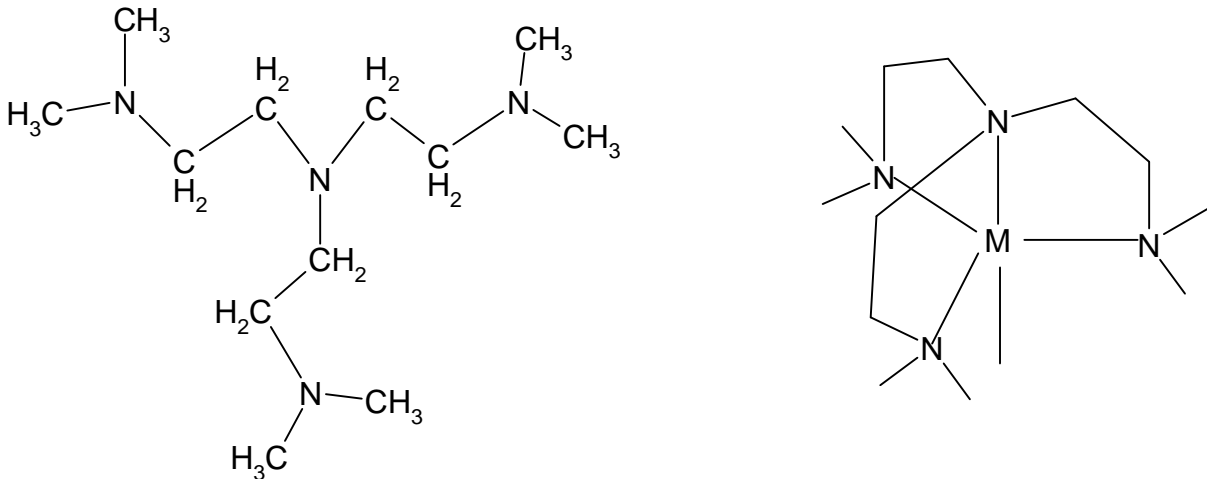
2,2',2''-Terpyridin („terpy“) Tris(pyrazolyl)boranat $[\text{HB}(\text{pyz})_3]^-$



In einem terpy-Komplex bildet das Zentralatom mit den drei N-Atomen eine Ebene, in einem $[\text{HB}(\text{pyz})_3]$ -Komplex hingegen eine Pyramide.

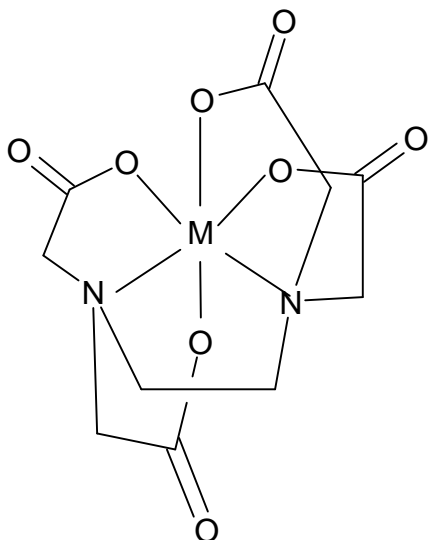
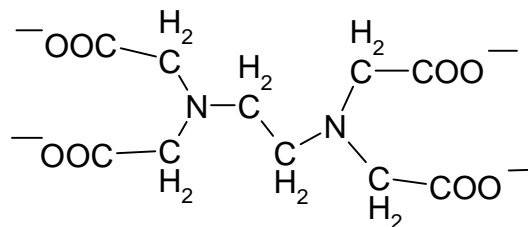
Vierzählige Liganden sind i.A. „maßgeschneidert“

z. B. „Me₆tren“ = Tris(2-dimethylaminoethyl)amin



Sechszählige Liganden

Hier ist Ethylendiamintetraessigsäure EDTA besonders wichtig



EDTA bildet mit Metallionen beliebiger Wertigkeit >1 1:1-Komplexe, die wasserlöslich sind.

Anwendung:

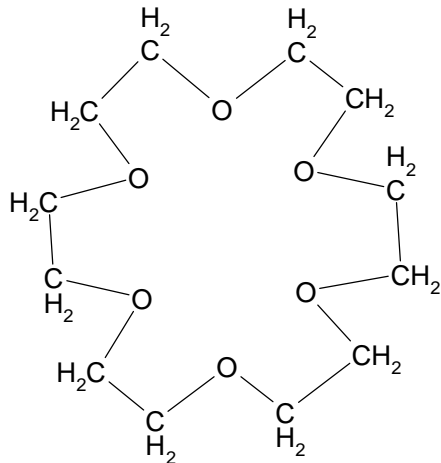
- Komplexierung von Schwermetallen (Entfernung von Metallionen aus dem Körper in der Medizin)
- Wasserenthärtung (Entfernung von Ca²⁺ und Mg²⁺)
- Komplexometrische Bestimmungen

Makrozyklische Liganden

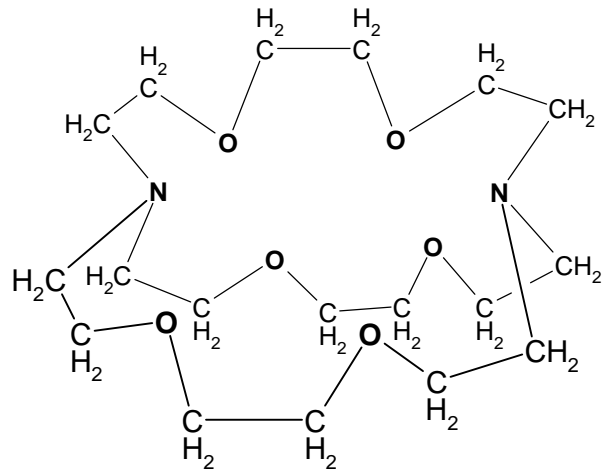
Kronenether

Cryptanden

Beispiele:



18-Krone-6

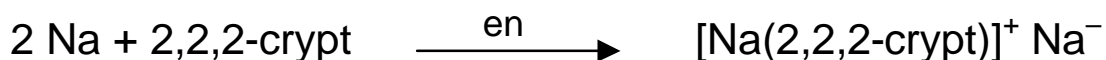


2,2,2-crypt

Makrozyklische Liganden dienen vor allem zur Komplexierung von Alkalimetall-Ionen, da diese mit EDTA keine stabilen Komplexe bilden.

Die Größe des Käfigs ist variabel, es besteht die Möglichkeit, den Hohlraum des Moleküls auf den Radius des Ions „maßzuschneidern“ und sogar selektiv bestimmte Ionen zu komplexieren.

Die Stabilität der Komplexe mit einwertigen Alkali-Ionen ist so groß, dass bemerkenswerte Reaktionen möglich sind:



Ambidente Liganden

Mehratomige Liganden, die über verschiedene Atome des Moleküls an das Zentralatom binden können, nennt man *ambident*.

Dies bedeutet wörtlich „er hat Zähne auf beiden Seiten“. Man darf dies nicht verwechseln mit einem „zweizähligen“ Liganden, was mit dem lateinischen Fremdwort ein „*bidentater*“ Ligand ist.

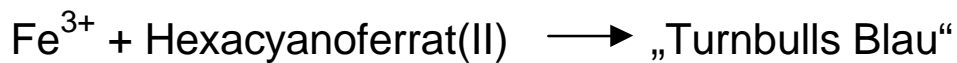
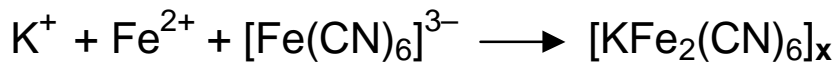
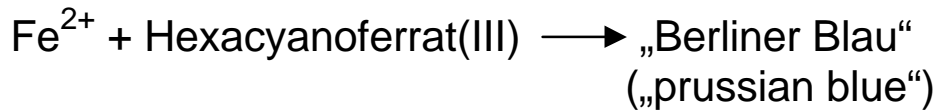
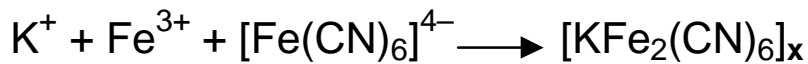
Typisches Beispiel für einen ambidenten Liganden ist das Thiocyanat-Ion SCN^- , das sowohl über S als auch über N koordinieren kann.

Ein weiteres Beispiel ist SO_2 , das über S oder O koordinieren kann.

Andere Liganden, die im Prinzip ambident sein können, sind die zweiatomigen Moleküle Cyanid CN^- und Kohlenmonoxid CO .

Allerdings wurde in Komplexen mit Cyanid- und CO-Liganden bisher noch nie eine Koordination von CN^- über N und eine Koordination von CO über O gefunden, immer ist das C-Atom gebunden!

Eine gewisse Ausnahme sind polymere CN^- -haltige Strukturen wie das Berliner Blau:



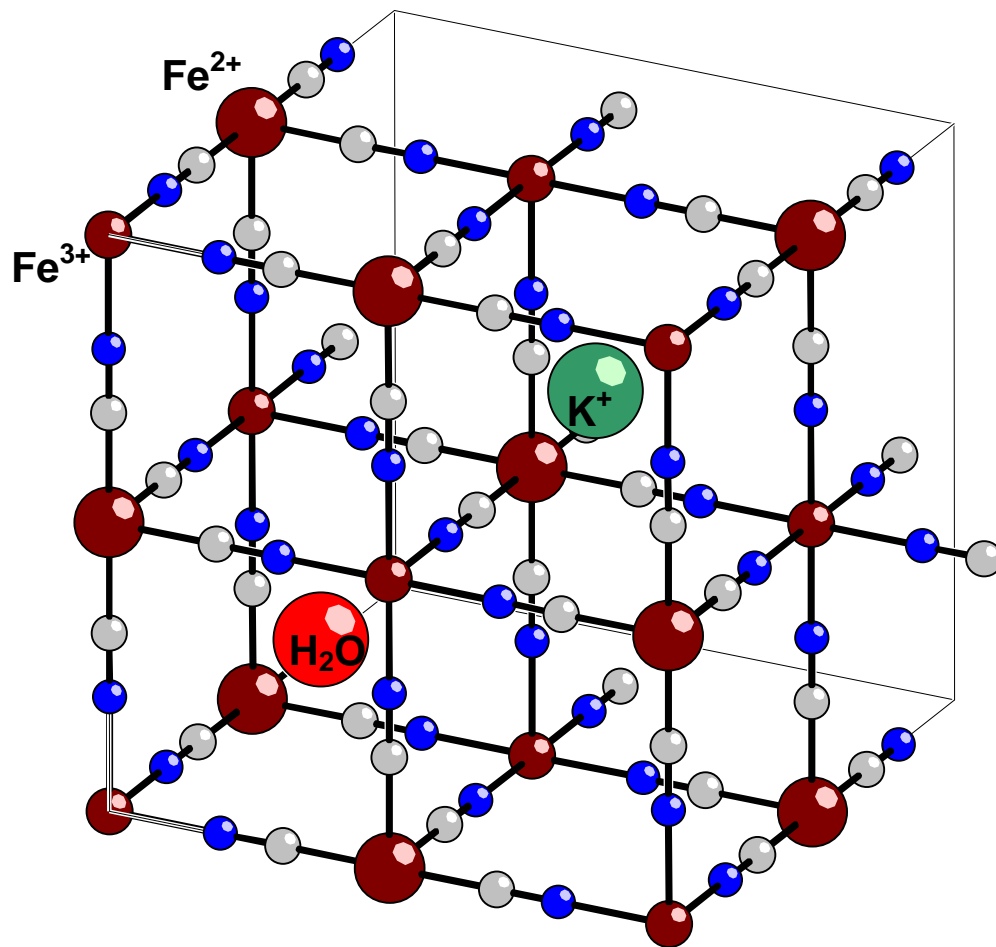
Die Unterscheidung ist nur historisch wichtig, Berliner Blau und Turnbulls Blaus sind identisch.

Die Zusammensetzung ist nicht streng stöchiometrisch, vor allem der K^+ -Gehalt kann geringer sein, was durch einen erhöhten Anteil an Fe^{3+} ausgeglichen wird.

Im Festkörper liegen Gruppen $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Fe}^{\text{III}}$ vor.

Berliner Blau ist eine *gemischtvalente* Substanz, Fe liegt in zwei verschiedenen Oxidationsstufen vor. Durch Lichtabsorption kommt es über die Cyanidgruppen hinweg zu einer Elektronenübertragung zwischen Fe^{II} und Fe^{III} , was die tiefblaue Farbe bewirkt.

Die Kristallstruktur des „Berliner Blau“



Cyanid wirkt als ambidenter Brückenligand

Fe²⁺ ist C-gebunden Fe³⁺ ist N-gebunden

Die großen würfelförmigen Hohlräume sind mit K⁺-Ionen und H₂O-Molekülen besetzt

Die Struktur von Komplexen

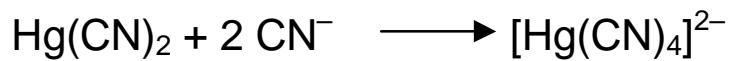
Koordinationszahlen und dabei mögliche Anordnungen

Koordinationszahl 2

Stets lineare Anordnung, bekannt von den einwertigen Ionen der ersten Nebengruppe und von Hg^{2+}



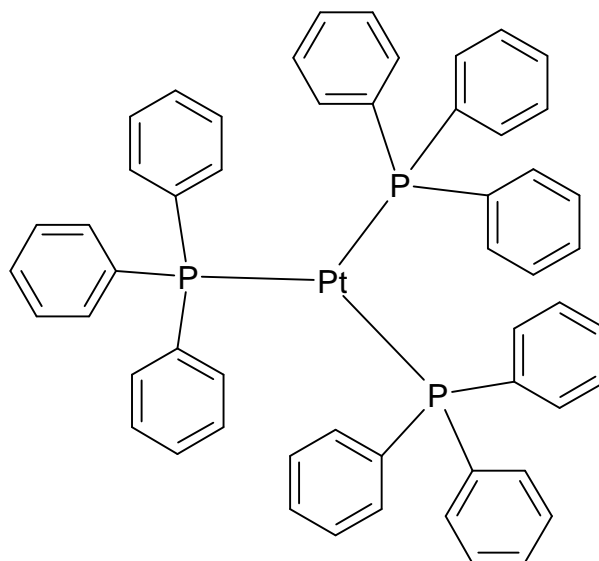
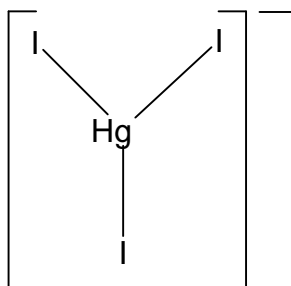
Aufgrund der geringen Koordination können diese Komplexe weitere Liganden aufnehmen:



Koordinationszahl 3

Seltene Koordinationszahl, trigonal-planar

Beispiele:



Koordinationszahl 4

bietet zwei Möglichkeiten, entweder tetraedrisch oder quadratisch-planar.

Die **tetraedrische Anordnung** ist sterisch günstiger wegen größerer Entfernung der Liganden voneinander.

Zentralatome, deren Elektronenhülle keinen Einfluss auf die Struktur des Komplexes hat, bilden mit vier Liganden immer einen Tetraeder.

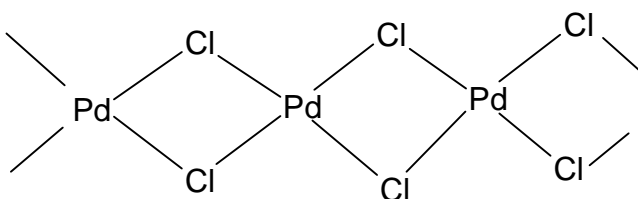
Dies gilt für

- Ionen mit Edelgaskonfiguration Be^{2+} ($1s^2$)
- Ionen mit Pseudoedelgaskonfiguration Zn^{2+} , Ga^{3+} ($3s^2 3p^6 3d^{10}$)
- Übergangsmetallionen, die andere Anordnungen nicht begünstigen, z. B. Co^{2+} (d^7)

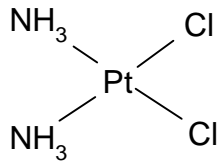
Beispiele sind: $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_4]^{3-}$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{TiCl}_4]$, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$, $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$, $[\text{VCl}_4]$ (d^1 !), $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$, $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}_4]^{2-}$

Die **quadratisch-planare Anordnung** ist sterisch ungünstiger, wird aber durch elektronische Effekte begünstigt, besonders bei d^8 -Ionen wie Au^{3+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Rh^{1+}

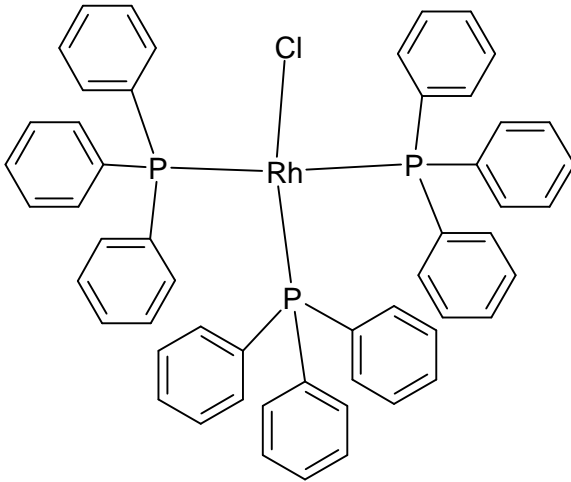
Beispiele sind $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^-$, PdCl_2 , $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, $[\text{RhCl}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_3]$



Ausschnitt aus der Kette verknüpfter PdCl_2 -Einheiten in der Struktur von PdCl_2



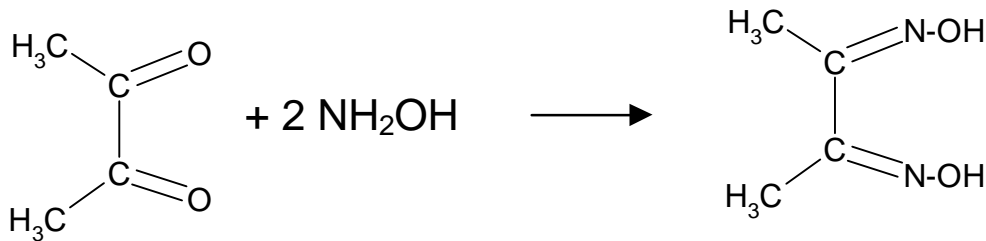
cis-Diammindichloroplatin(II)
 “cis-Platin”, ein Krebstherapeutikum



Chloro-tris(triphenylphosphan)-
 rhodium(I)

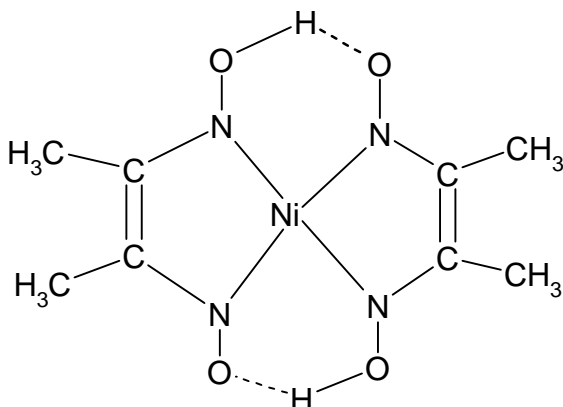
“Wilkinson-Katalysator”,
 wirkt katalytisch bei der Hydrierung
 von C=C-Bindungen in Lösung, ein
Homogenkatalysator

Analytisch wichtig ist der Diacetyldioxim-Komplex des
 zweiwertigen Nickels



„Diacetyl“ Hydroxylamin

Diacetyldioxim



Nickel-bis{diacetyldioximat(1-)} ist
 ein eben gebauter Komplex. Ni²⁺
 ist quadratisch-planar umgeben.

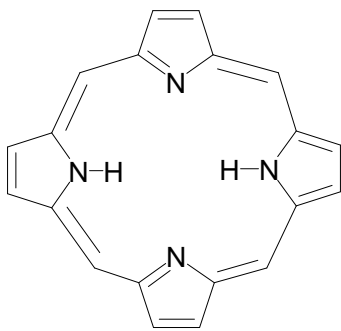
Ladung des anionischen Liganden
 und Ladung des Zentralteilchen
 kompensieren sich, der Komplex
 ist neutral, man nennt solche
 Komplexe „Innerkomplexe“.

Komplex ist in H₂O schwerlöslich und dient zur quantitativen
 Bestimmung von Ni²⁺ durch Fällung und Gravimetrie.

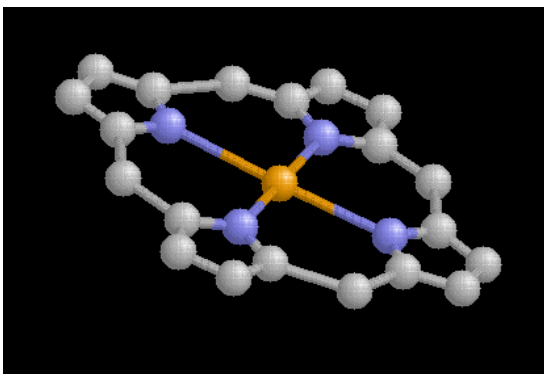
Metallkomplexe in biologischen Systemen haben oftmals niedrigere Koordinationszahlen. Grund ist die Reaktionsfähigkeit des Metallzentrums, die durch eine freie Koordinationsstelle erreicht wird.

Wichtige Klasse sind die **Metall-Porphine**, mit $\text{Fe}^{2+/3+}$ als Zentrum des Hämoglobins und der Cytochrome, mit Mg^{2+} im Chlorophyll.

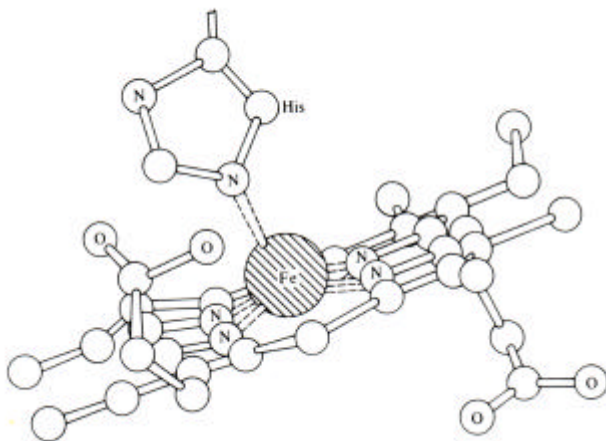
Liganden sind Tetrapyrrol-Ringe mit konjugierten Doppelbindungen, die quadratisch-planar koordinieren.



Die Struktur des neutralen Porphin-Moleküls. Für die Komplexbildung werden die beiden H-Atome als H^+ abgespalten, Ligand ist Porphinat(2-)



Metallkomplex mit dem Porphinat-Ion als Ligand. Mit M^{2+} ist der Komplex elektrisch neutral. M ist quadratisch-planar umgeben.



Die Häm-Gruppe im Myoglobin und Hämoglobin. Man beachte, dass das Eisenion nicht in der Ebene des Porphinliganden liegt.

Koordinationszahl 5

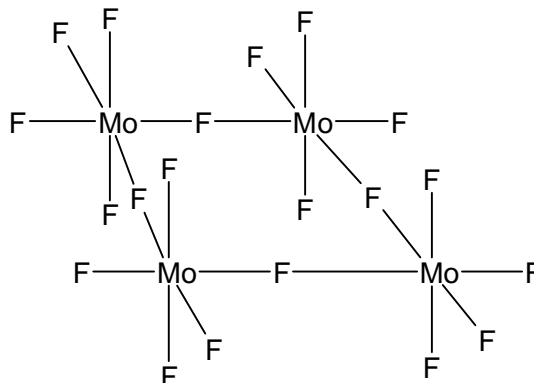
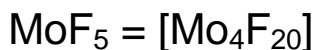
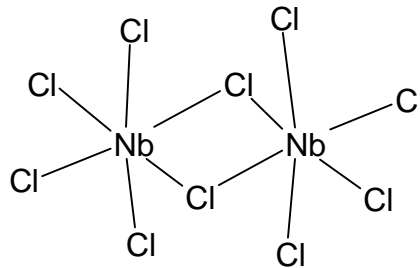
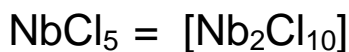
Wenn in einem Komplex nur elektrostatische Kräfte wirken, gibt es die KZ 5 nicht, sondern es erfolgt stets Disproportionierung in zwei Komplexe mit Koordinationszahl 4 und 6:



Viele Verbindungen, deren Zusammensetzung die KZ 5 suggeriert, sind in Wirklichkeit anders konfiguriert.



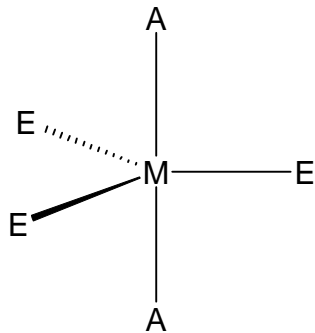
Die meisten Pentahalogenide weichen im festen Zustand auf die Koordinationszahl 6 aus, indem Halogenbrücken aus-gebildet werden.



Auch die Phosphorpentahalogenide PCl_5 und PBr_5 disproportionieren (aber nicht PF_5 !)



Liegen tatsächlich monomere Komplexe mit Koordinationszahl 5 vor gibt es zwei Möglichkeiten: die trigonal-bipyramidale und die quadratisch-pyramidale Anordnung.

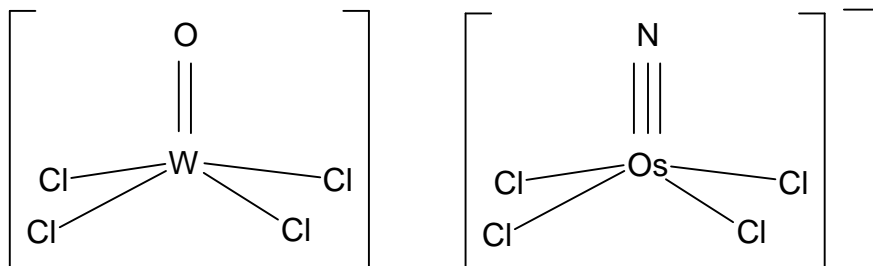
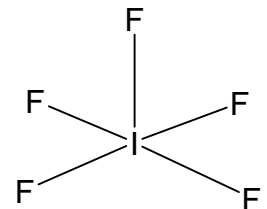


Bei **trigonal-bipyramidalen** Komplexen unterscheidet man axiale (A) und äquatoriale Liganden (E).

Beispiele sind PF_5 , $[\text{CuCl}_5]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

IF_5 ist ein Beispiel für eine **quadratisch-pyramidale** Anordnung.

Quadratische Pyramiden treten häufig bei stark unterschiedlich gebundenen Liganden auf, z. B. wenn Mehrfachbindunganteile vorhanden sind:

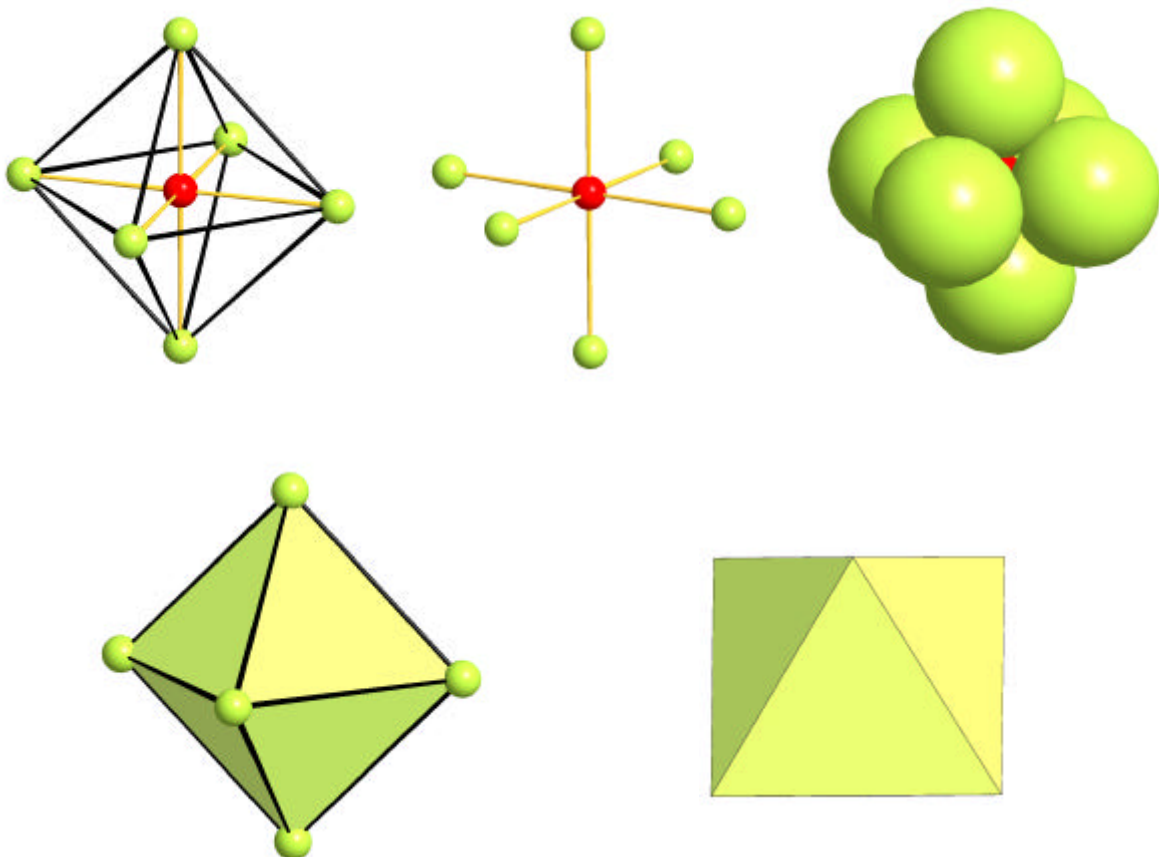


Grund für die Ausbildung der verzerrten quadratischen Pyramide ist der statische *trans*-Effekt: *trans* zu einem besonders fest gebundenen Ligand kann ein weiterer Ligand nur noch schwach gebunden werden. Bei diesen Komplexen der allgemeinen Formel MAB_4 befindet sich das Zentralatom oberhalb der Ebene der vier B-Liganden. Die sechste Koordinationsstelle *trans* zum mehrfach gebundenen O-, S- oder N-Liganden bleibt unbesetzt.

Koordinationszahl 6

Die wichtigste Koordinationsfigur in der Komplexchemie ist das Oktaeder. Manche Ionen bilden fast ausschließlich sechsfach koordinierte Komplexe in Oktaederform, z.B. Cr^{3+} , Co^{3+} .

Eine Besonderheit des Oktaeders ist, dass er (auf Grund seiner kubischen Symmetrie) keine Vorzugsorientierung hat und alle sechs Liganden A in einem MA_6 -Molekül äquivalent sind.



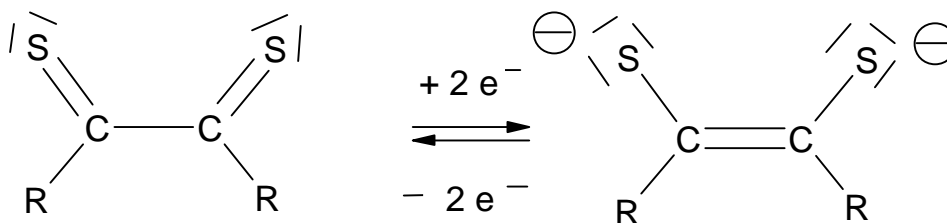
Dasselbe Gebilde, ein Koordinationsoktaeder, in mehreren verschiedenen graphischen Darstellungen. Der Realität am nächsten kommt wahrscheinlich die allerdings unübersichtliche Darstellung mit Berührungsradien oben rechts.

Seltene Koordinationsfigur bei KZ6: trigonales Prisma

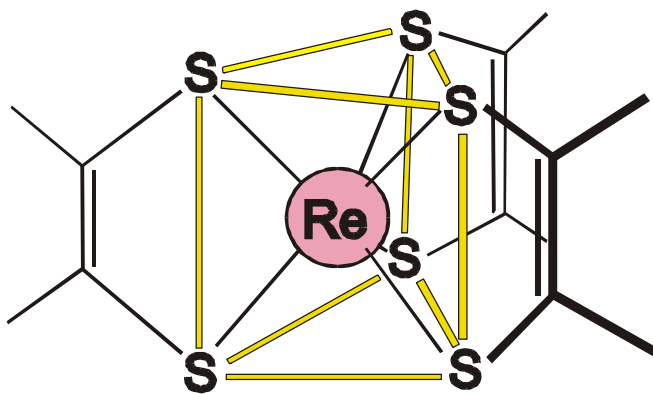
War lange Zeit nur im Festkörper bekannt: As ist im NiAs, Mo ist im MoS₂ trigonal-prismatisch umgeben.

Man kennt heute einige trigonal-prismatisch konfigurierte Komplexe mit KZ 6, z. B. mit einzähnigen Liganden Hexamethylwolfram [W(CH₃)₆], Hexamethylzirkonat(2–) [Zr(CH₃)₆]^{2–} oder mit drei zweizähnigen Chelatliganden [Re{S₂C₂(C₆H₅)₂}₃].

1,2-Dithion \rightleftharpoons 1,2-Dithiolen stehen im Redoxgleichgewicht



(R=Methyl, Phenyl.....)



Re hat im Komplex mit drei Molekülen 1,2-Diphenyl-1,2-dithioethan eine trigonal-prismatische Umgebung

(die Phenylringe sind zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen)

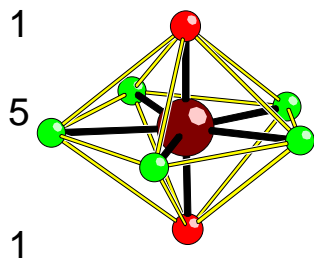
Welche Oxidationsstufe hat Re in diesem Komplex?

Ob [Re⁰{S₂C₂R₂}₃] oder [Re^{VI}{S₂C₂R₂^{2–}}₃] vorliegt ist nicht unterscheidbar!

Die Koordinationsfiguren bei Koordinationszahlen > 6

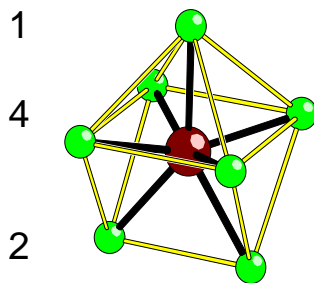
KZ 7

a. Pentagonale Bipyramide z. B. bei $[\text{UO}_2\text{F}_5]^{3-}$, $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ oder beim Iodheptafluorid IF_7



Die pentagonale Bipyramide ist häufig leicht verzerrt. Die 5 äquatorialen Liganden weichen von der Ebene ab, so wird die Ligand-Ligand-Abstoßung verringert.

b. Trigonaies Prisma + 1 Ligand über einer Rechtecksfläche

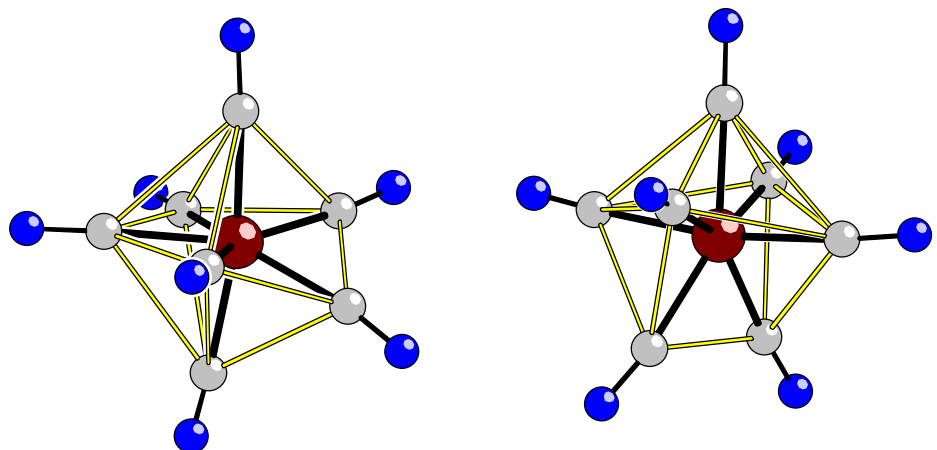


z. B. bei $[\text{TaF}_7]^{2-}$ und $[\text{NbF}_7]^{2-}$

Im Polyeder sind die Ta-F-Abstände fast gleich und betragen zwischen 191 und 197 pm.



welcher
Polyeder
liegt vor ?

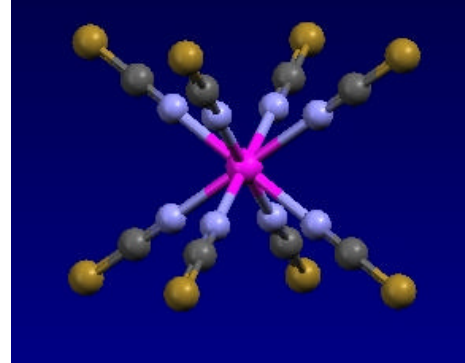


KZ 8

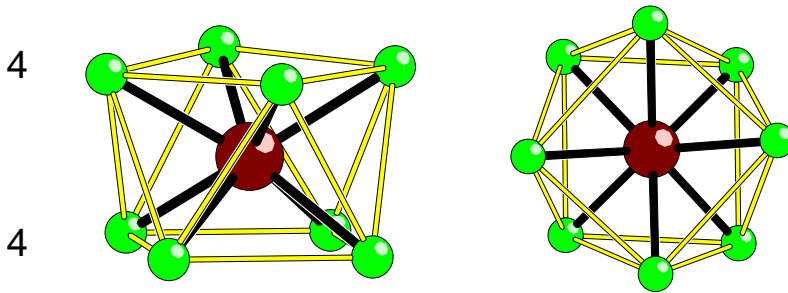
Es sind mindestens 5 verschiedene Koordinationspolyeder verwirklicht

a. Würfel ist der höchstsymmetrische Koordinationspolyeder für KZ8. Wegen der hohen Ligand-Ligand-WW sind Molekülverbindungen mit solcher Anordnung äußerst selten. Ein Beispiel ist $[\text{U}(\text{NCS})_8]^{4-}$.

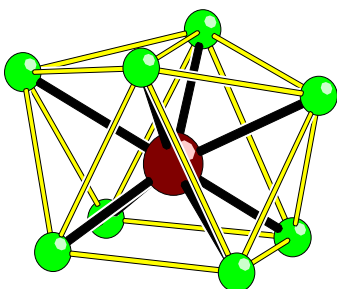
Würfel als Koordinationsfiguren treten im Festkörper dagegen häufig auf, z.B. in CsCl und CaF_2 .



b. Quadratisches Antiprisma entsteht durch Drehen einer Würfel­fläche um 45° ein quadratisches Antiprisma z.B. $[\text{UF}_8]^{4-}$, $[\text{TaF}_8]^{3-}$, $[\text{ReF}_8]^{2-}$

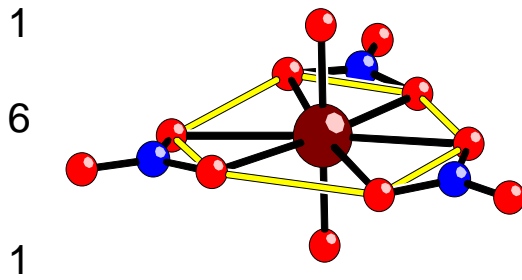


c. Trigona­les Prisma + 2 Ligandenatome über den Vier­eck­flä­chen z.B. in ZrF_8^{4-}



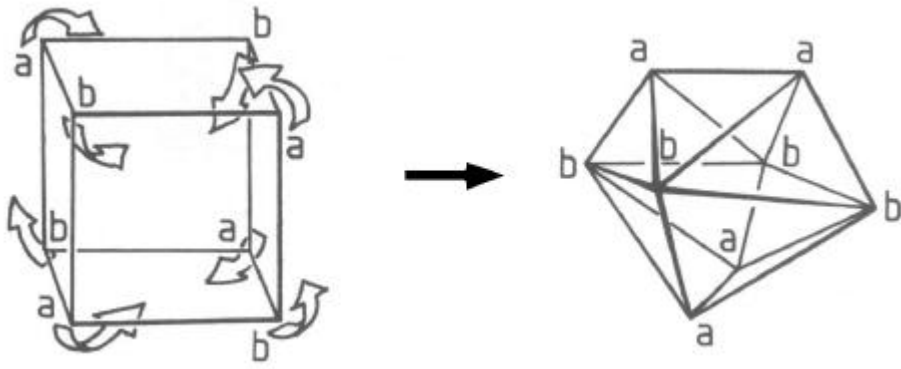
Das Polyeder ist unregelmäßig, deutliche Abstandsdifferenzierung Zr-F: 4 mal kurz (203 pm), 3 mal mittel (212 und 218 pm) und 1 mal lang (228pm)

d. Hexagonale Bipyramide ist selten, z.B. $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$

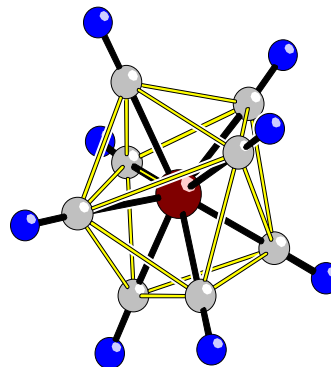


e. Dodekaeder z. B. bei $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$

Ein Dodekaeder lässt sich aus einem Würfel ableiten. Man stellt sich dazu den Würfel aus zwei ineinander gestellten Tetraedern vor, von denen der eine gestaucht, der andere gestreckt wird. In einer Dodekaedersphäre befinden sich zwei Arten von Liganden: alle a haben drei b- und einen a-Nachbarn, alle b haben drei a- und zwei b-Nachbarn

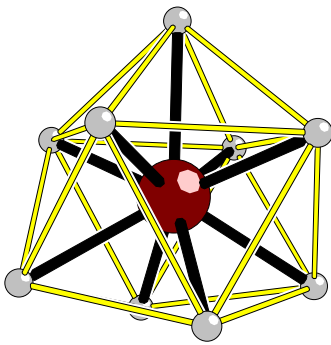


Sehr ausgeglichene
Mo-C-Abstände zwischen
215 und 217 pm



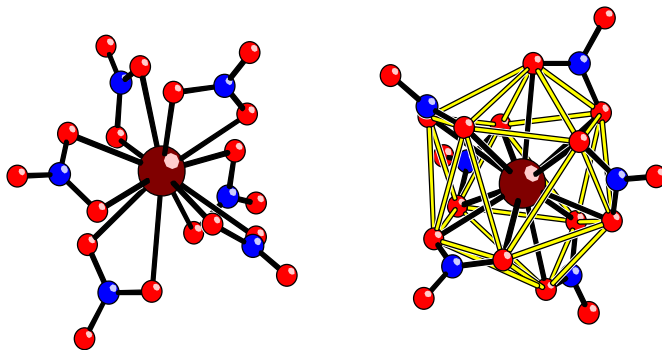
KZ 9

Kommt vor bei Aquakomplexen der Seltenen Erden $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ und beim Hydridokomplex $[\text{ReH}_9]^{2-}$



dreifach überdachtes trigonales Prisma

Noch höhere Koordinationszahlen sind von *einzähligen* Liganden nicht bekannt. Zehn- bis zwölffach koordinierte Komplexe gibt es bei den Lanthaniden und Actiniden, z.B. $[\text{Yb}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ mit KZ10, $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_5]$ mit KZ11 und $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ mit KZ12



$[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$

Das Koordinationspolyeder ist ein verzerrtes Icosaeder

Merke: Um die Bindungswinkel in einem Koordinationsoktaeder um 1° zu deformieren, ist etwa dieselbe Energie nötig wie zu einem kompletten Wechsel zwischen den 7er- oder 8er-Polyedern. Deshalb treten bei KZ > 6 häufig nicht-starre Moleküle auf.

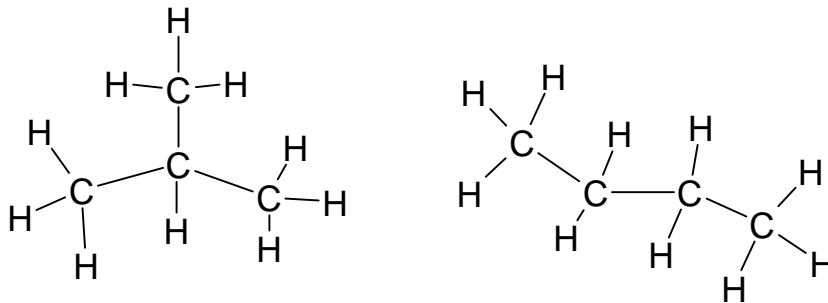
2. Isomerien bei Komplexen

- Allg. Definition der Isomerie: Zwei Verbindungen sind isomer, wenn sie bei gleicher Zusammensetzung und gleicher Summenformel verschiedene Strukturen haben.
- Isomere unterscheiden sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften.
- Grundsätzlich unterscheidet man **Konstitutionsisomerie** und **Stereoisomerie**.

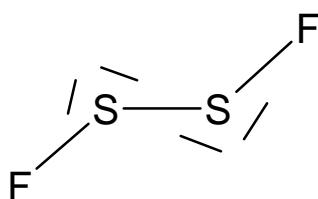
2.1 Konstitutionsisomerie

unterscheiden sich durch die Verknüpfung der Atome, sie haben eine andere Konstitution.

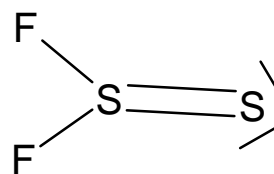
Beispiel aus der organischen Chemie: C_4H_{10}



Beispiel aus der anorganischen Chemie: S_2F_2



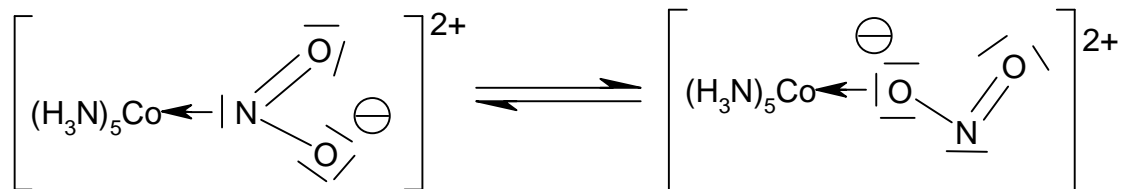
Difluordisulfid



Thiothionylfluorid

2.1.1. Bindungsisomerie

Klassisches Beispiel ist der Komplex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$ der von Jørgensen und Werner untersucht wurde. Dieser Komplex kommt in zwei Farben vor, rot und gelb. Schon Werner war der Ansicht, dass die Art der Bindung des Nitrit-Ions an das Cobalt-Atom die Farbe bestimmt:



κN -Nitrito-Form
gelb

κO -Nitrito-Form
rot

wandelt sich in gelbe Form um \longleftarrow ist weniger stabil

Bindungsisomerie setzt ambidenten Ligandenverhalten voraus !

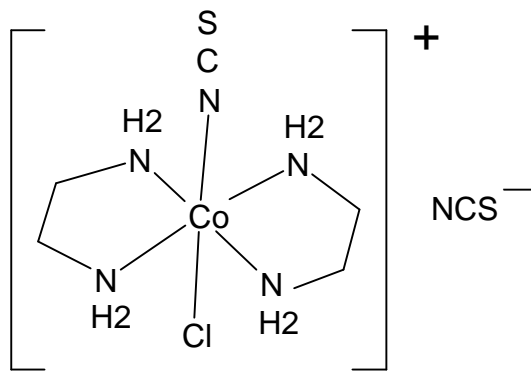
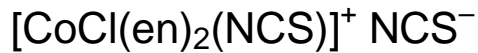
2.1.2 Ionisationsisomerie und Hydratisomerie



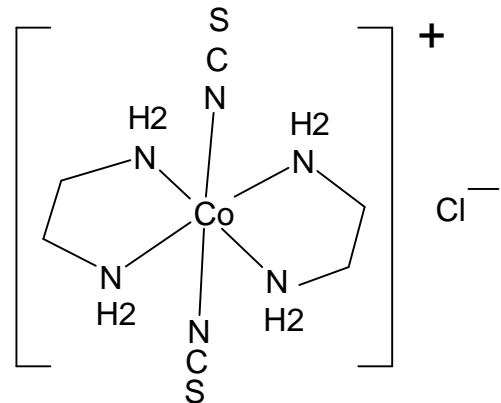
ergeben beim Lösen im Wasser unterschiedliche Ionen und verschiedene Reaktionen

Ionisationsisomerie bedeutet den Austausch eines Liganden zwischen der inneren und äußeren Komplexsphäre.

Dies ist oft mit deutlichen Farbwechseln verbunden, z. B.



blau

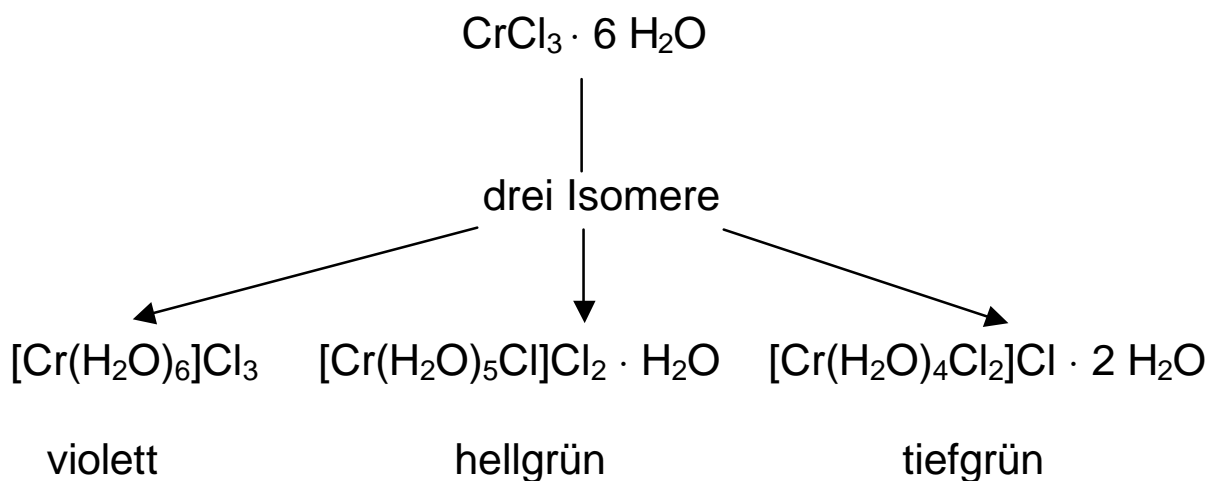


rot

Die **Hydratisomerie** ist ein Sonderfall der Ionisationsisomerie, bei der neutrale Solvat-Moleküle beteiligt sind.

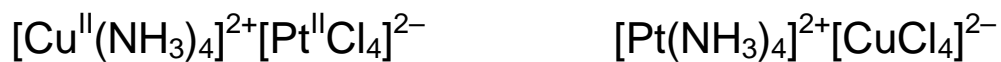
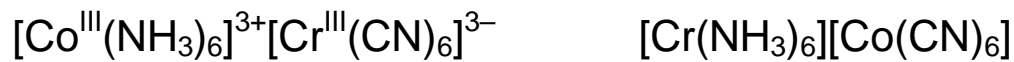
Die Wassermoleküle sind entweder als Liganden gebunden oder sie im liegen im Kristallgitter als Solvatmoleküle vor.

Ein Beispiel ist Chrom(III)-chlorid-hexahydrat, hiervon sind 3 Isomere bekannt.

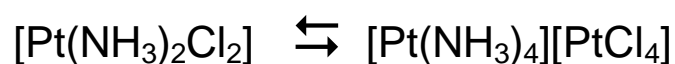


2.1.3 Koordinationsisomerie und Polymerisationsisomerie

Salze, die komplexe Anionen und komplexe Kationen enthalten, können **Koordinationsisomere** bilden, indem Liganden zwischen Kation und Anion vertauscht werden.



Polymerisationsisomerie ist ein besonderer Fall von Koordinationsisomerie (mit unglücklicher Namensgebung). Hier unterscheiden sich die verschiedenen Isomere durch ihre Formelmasse:



doppelte Masse,
gleiche Summenformel

2.2 Stereoisomerie

Stereoisomere haben die gleiche Konstitution, aber eine andere räumliche Anordnung der Atome; sie unterscheiden sich in ihrer *Konfiguration*.

Zwei Fälle müssen immer unterschieden werden:

Diastereomere und **Enantiomere**.
(„Geometrische Isomere“)

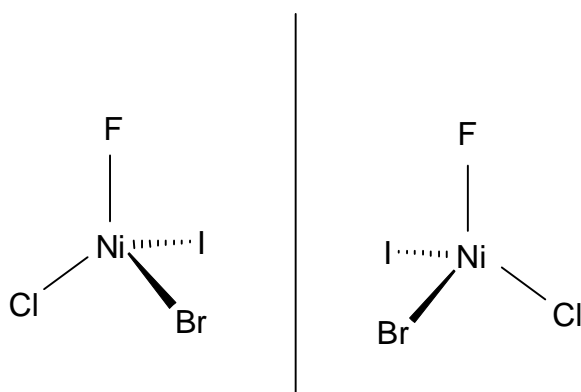
Ein Enantiomer gehört zu einem Paar von Molekülen, die sich wie Bild und Spiegelbild zueinander verhalten. Bild und Spiegelbild des Moleküls sind nicht zur Deckung zu bringen.

Ein solches Molekül bezeichnet man auch als **chiral** („händig“).

Stereoisomere, die nicht Enantiomere sind, nennt man Diastereomere oder geometrische Isomere.

Koordinationszahl 4

Bei tetraedrischen Komplexen gibt es keine geometrischen Isomere, aber Enantiomere, wie beim vierbindigen Kohlenstoff, z. B. $[\text{Ni}(\text{F})(\text{Cl})(\text{Br})(\text{I})]^{2-}$

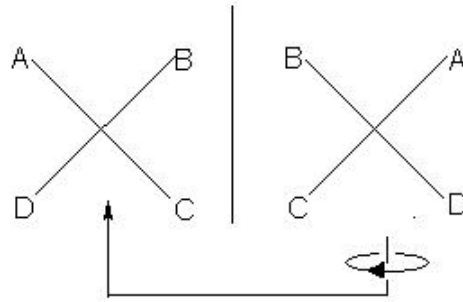


Jeder der beiden Komplexe ist chiral, die beiden verhalten sich zueinander wie linke und rechte Hand.

Allerdings sind die Metall-Ligand-Bindungen in tetraedrischen Komplexen i. A. sehr labil, so dass sie sich leicht lösen und wieder neu knüpfen. Daher kommt es häufig zu einer raschen **Racemisierung**.

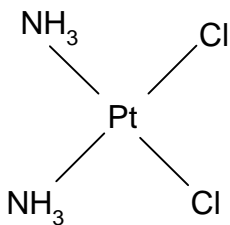
Quadratisch-planare Komplexe haben keine Chiralität

Bild und Spiegelbild sind identisch !

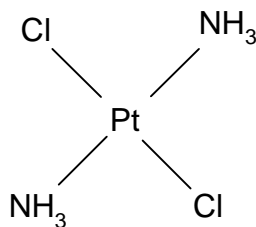


Grund ist die Ebene des Moleküls, die mit einer Spiegelebene zusammenfällt. Allerdings bringen schon geringe Abweichungen von der Planarität wegen des Wegfalls der Spiegelebene wieder die Chiralität. Die Koordinationsfigur ist in einem solchen Fall ein stark abgeflachtes Tetraeder.

Typisch für quadratisch-planare Komplexe ist die ***cis-trans-*Isomerie**



cis-

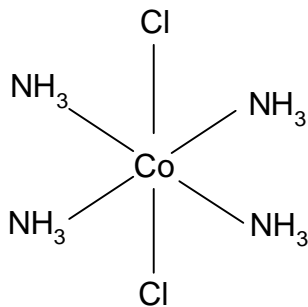


trans-Diammindichloroplatin(II)

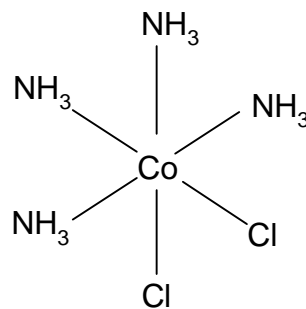
Koordinationszahl 6

Es sind am Oktaeder zwei einfache Arten von *cis-trans*-Isomerie möglich.

Bei Komplexen des Formeltyps $\mathbf{MA_4B_2}$ kannte schon A. Werner zwei Möglichkeiten, z. B. bei $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3 \equiv [\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, das als grüner „Praseo-Komplex“ und als violetter „Violeo-Komplex“ vorkommt.



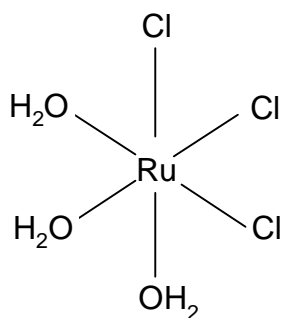
trans
grün



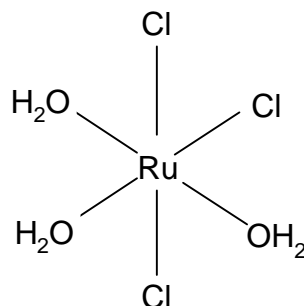
cis
violett

Ebenso bei $\mathbf{MA_3B_3}$: die drei Liganden derselben Art können jeweils die Ecken einer Oktaederfläche besetzen („faciale“ Anordnung von *facies*[lat.] = Gesicht) oder einen Meridian („meridionale“ Anordnung)

Fac-mer-Isomere gibt es z. B. bei $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ oder $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$



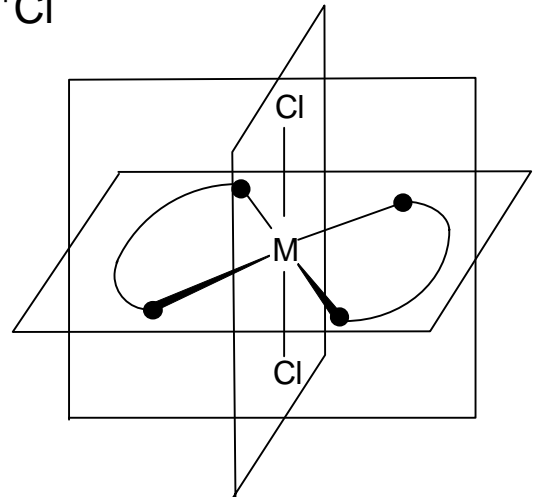
fac



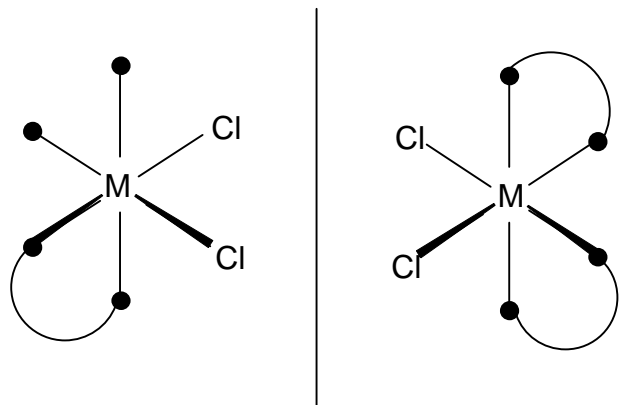
mer

Bischelat-Komplexe, z.B. $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+\text{Cl}^-$

trans-Isomer
weist drei aufeinander senkrecht
stehende Spiegelebenen auf, ist
optisch inaktiv (kein Enantiomer)



cis-Isomer
hat keine Spiegelebenen, es
existieren zwei Enantiomere



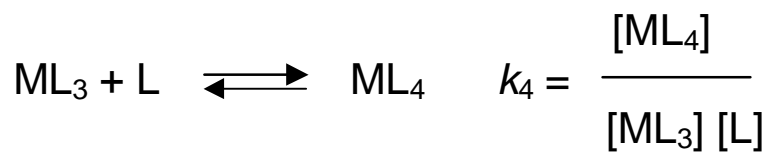
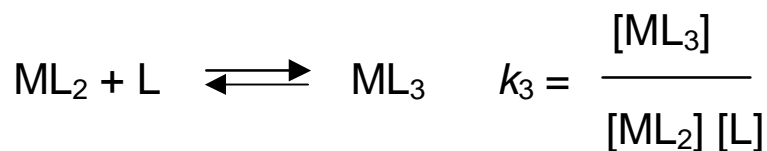
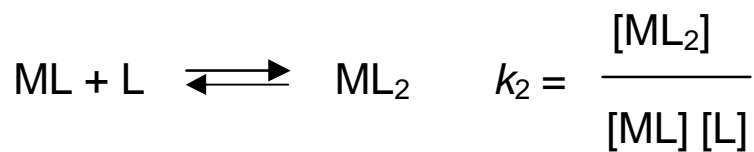
Anzahl der möglichen geometrischen Isomeren oktaedrischer
Komplexe je nach Anzahl der verschiedenen Liganden
A,B,C...(ohne Chelatkomplexe)

Komplextyp	Anzahl der Isomeren	davon chiral
MA_6	1	0
MA_5B	1	0
MA_4B_2	2	0
MA_4BC	2	0
MA_3B_3	2	0
$\text{MA}_3\text{B}_2\text{C}$	3	0
$\text{MA}_2\text{B}_2\text{C}_2$	5	1
MA_3BCD	4	1
$\text{MA}_2\text{B}_2\text{CD}$	6	2
MA_2BCDE	9	6
MABCDEF	15	15

Die Stabilität von Komplexen

Komplexbildung ist eine Stufenreaktion, auf die sich das Massenwirkungsgesetz anwenden lässt.

Beispiel: Bildung eines Komplexes ML_4



Für die Bildung des Komplexes ML_4 gilt dann:

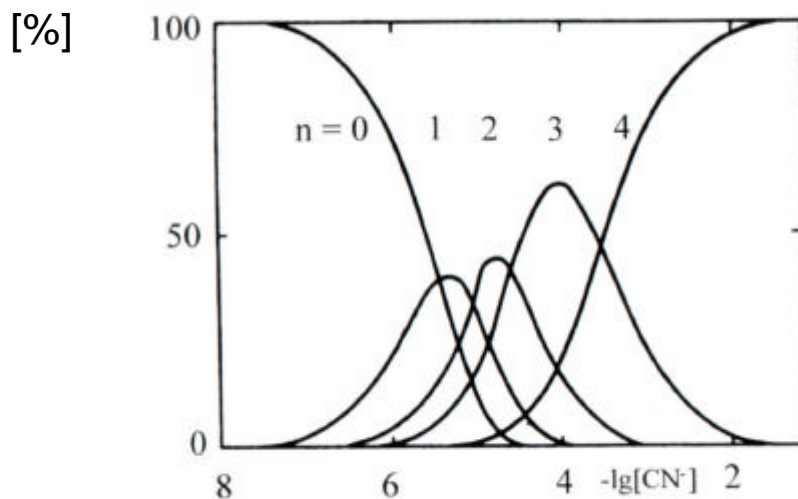
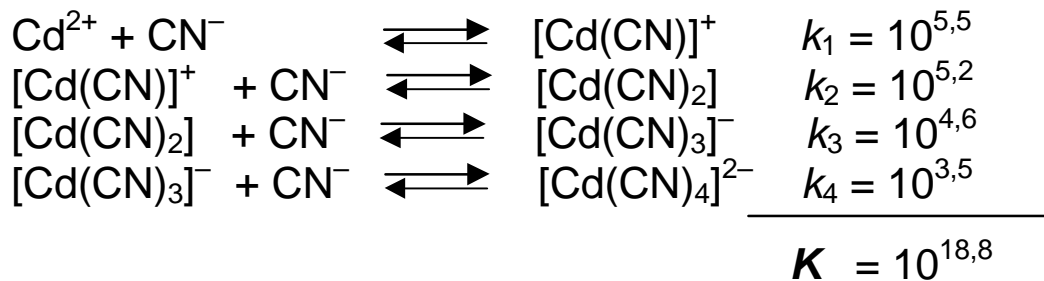


K ist die Komplexbildungskonstante

Es gilt $K = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot k_4$

Fast immer ist $k_1 > k_2 > k_3 > k_4$

Beispiel:



Die Gleichgewichtskonzentration von $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_m]^{2+}$ und $[\text{Cd}(\text{CN})_n]^{(n-2)-}$ mit $n = 1, 2, 3, 4$ in Abhängigkeit von der CN^- -Konzentration

Je größer die Komplexbildungskonstante \mathbf{K} ist, desto beständiger ist der Komplex.

Komplexe, die nur gering dissoziiert sind, werden starke Komplexe genannt.

Komplexbildungskonstanten einiger Komplexe in wässriger Lösung:

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$\log K = 7$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$\log K = 21$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$\log K = 5$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$\log K = 35$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$\log K = 35$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$\log K = 44$

Komplexe mit großer Komplexbildungskonstante sind thermodynamisch stabil, solche mit kleiner Komplexbildungskonstante sind instabil.

Komplexe, die leicht ihre Liganden abspalten, nennt man kinetisch labil, solche, deren Liganden nur mit hoher Aktivierungsenergie abgelöst werden können, nennt man kinetisch inert.

Beispiel: $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$

haben alle hohe Komplexbildungskonstanten und sind thermodynamisch sehr stabil.

Reaktionsgeschwindigkeiten des Ligandenaustauschs mit ^{14}C -markiertem, radioaktivem $^*\text{CN}^-$:



Von der Kinetik her sind die drei Komplexe sehr unterschiedlich

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ sehr labil $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ labil $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ stabil

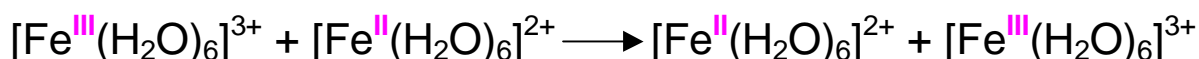
Als labil gelten alle Komplexe, die bei 25°C innerhalb von einer Minute vollständig reagieren (H. Taube, 1952)

Elektronenübertragung in Komplexen

Die Mechanismen von Redoxreaktionen

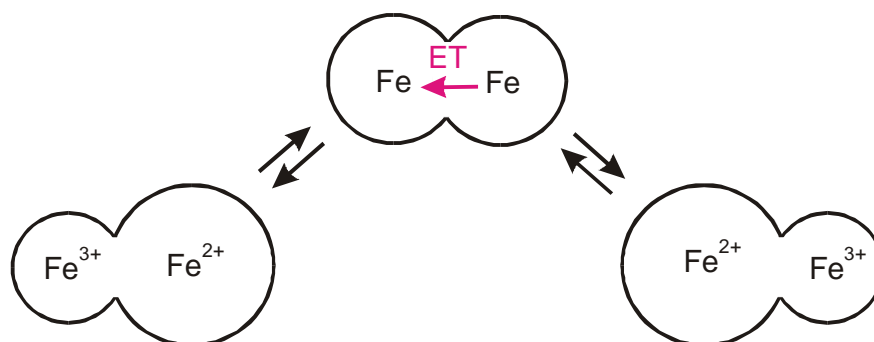
Elektronenübertragung über die äußere Sphäre („outer sphere mechanism“)

Beim Außensphärenmechanismus werden die Ligandenhüllen nicht verändert.



Diese Reaktion hat eine Aktivierungsenergie von $\Delta G^* = 33 \text{ kJ mol}^{-1}$. Warum nicht Null? Durch die unterschiedlichen Ionenradien von Fe^{2+} und Fe^{3+} entstehen die neuen Komplexe mit „unpassenden“ Fe–O-Abständen, die Reaktionsprodukte entstehen im schwingungsangeregten Zustand.

Eine weitere Barriere für den Elektronenübertrag stellt die Solvathülle des Komplexes dar, deren Größe eine Funktion der Ladung des Komplexes ist. Ändern sich Ladungen, so müssen sich auch die Solvathüllen umorganisieren



Den Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit der Elektronenübertragung und den strukturellen Eigenschaften der Komplexe liefert die *Marcus-Theorie*

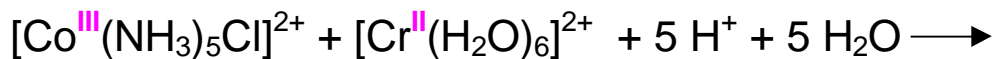
(R. A. Marcus, *1923, Nobelpreis für Chemie 1992)

Elektronenübertragung über die innere Sphäre

(„inner sphere mechanism“)

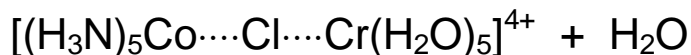
Beim Innensphärenmechanismus ist ein Ligand an der Elektronenübertragung beteiligt.

Beispiel: Reduktion von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ durch Cr^{2+} in saurer wässriger Lösung. Reduktionsmittel ist $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$



zum Mechanismus:

Die beiden Komplexe reagieren über ein chloroverbrücktes Dimeres. Der labile $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Komplex gibt dazu einen Aqualiganden ab.



Im zweiten Schritt findet der Elektronenübertrag statt. Es bilden sich Co^{2+} und Cr^{3+} . Cr^{3+} liegt dann als inerte Aqua/Chloro-Komplex vor, wohingegen Co^{2+} nur labile Komplexe bildet.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ ist sehr instabil und zerfällt sofort zu $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Die Produkte sind daher:



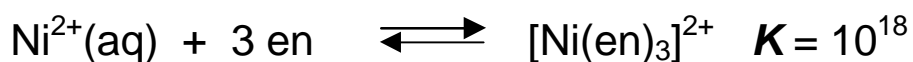
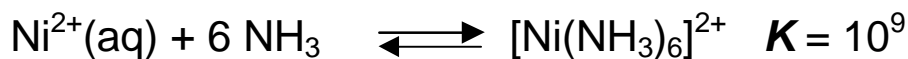
Formal wird bei dieser Redoxreaktion nach dem Innensphärenmechanismus ein Cl-Atom vom Co zum Cr übertragen.

Die Innensphärentheorie wurde von Henry Taube entwickelt. (H. Taube, *1915, Nobelpreis für Chemie 1983).

Der Chelateffekt

Chelatkomplexe sind stabiler als Komplexe des gleichen Zentralions mit einzähnigen Liganden

Beispiel:



Folglich reagiert $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ mit en:



Deutung des Chelateffekts

- Kaum Änderung in der Enthalpie, kein thermodynamischer Effekt
- Erhöhung der Teilchenzahl, große Entropiezunahme
- Wahrscheinlichkeit der Trennung *beider* M–L-Bindungen vom Zentralatom M zum Liganden L ist gering, deshalb ist der Austausch von L ζ L gegen L unwahrscheinlich.

Der *trans*-Effekt

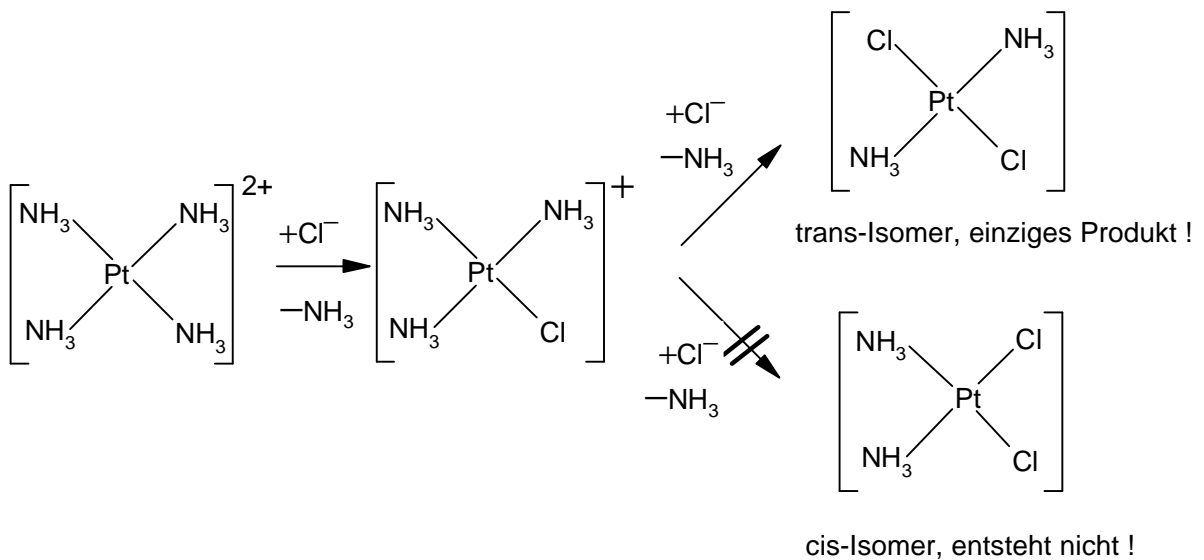
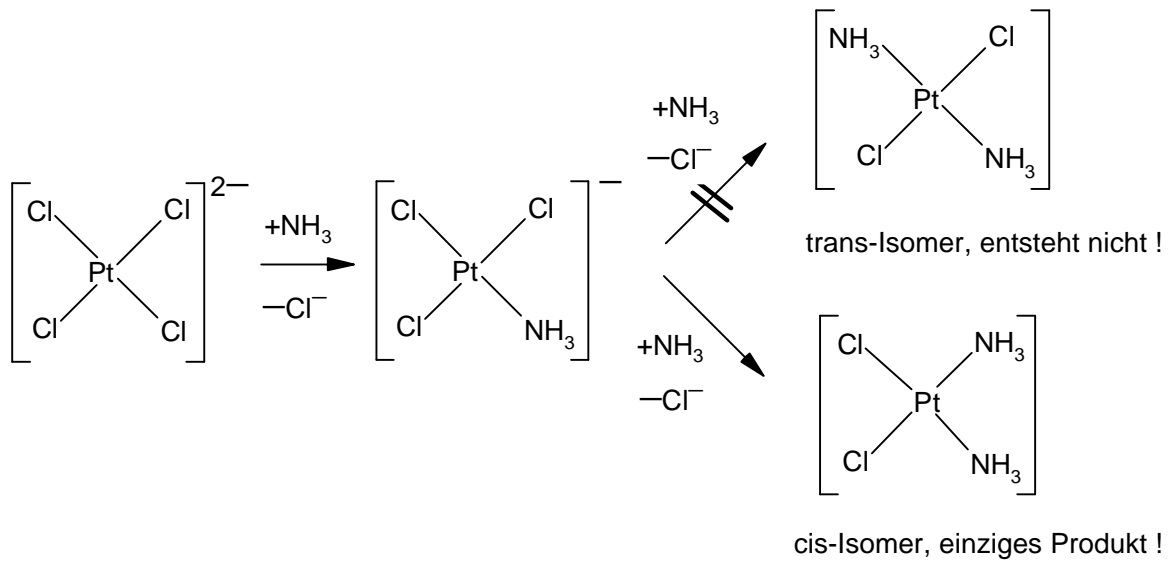
Der *trans*-Effekt bedeutet Lockerung der Bindung M–L von solchen Liganden, die in *trans*-Stellung zu einem *trans*-dirigierenden Liganden stehen.

Reihe der Liganden nach abnehmendem *trans*-Effekt



Beispiel: Darstellung von Diammindichloroplatin(II) $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$

- Entweder aus $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ durch Ersatz von Cl gegen NH_3
- Oder aus $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ durch Ersatz von NH_3 gegen Cl
- Beobachtung: Es entstehen verschiedene Isomere !



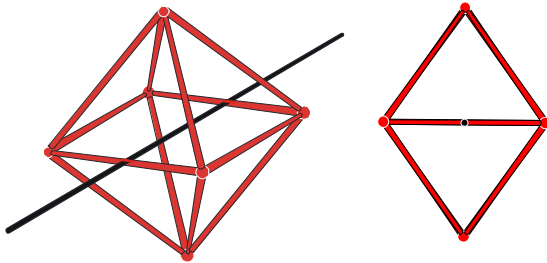
Der trans-Effekt ist ein durch die Reaktionskinetik kontrollierter Effekt, da auch thermodynamisch nicht begünstigte Isomere entstehen !

Hybridisierung in Komplexen

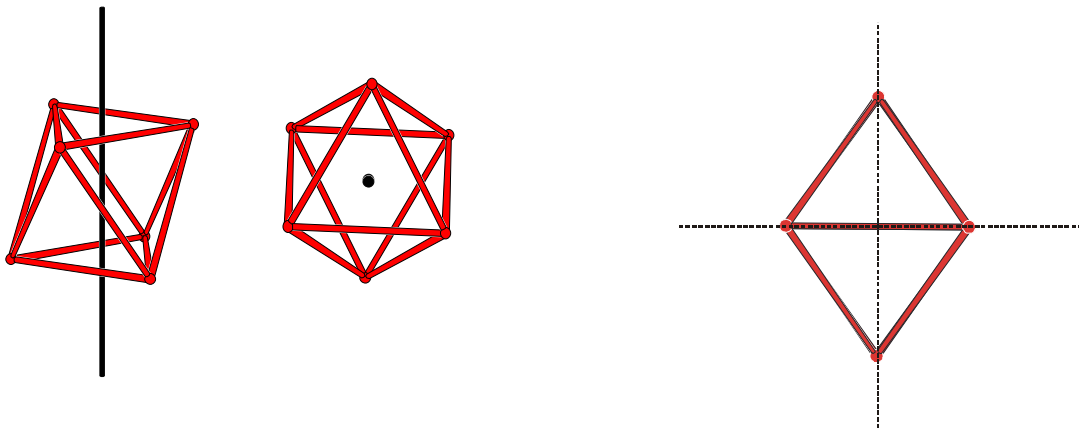
Atomorbitale, die an der Bildung von Hybridorbitalen beteiligt sind:

Hybridisierung	Anordnung	Atomorbitale
sp	linear	s + p
sp ²	trigonal-planar	s + p _x + p _y
sp ³	tetraedrisch	s + p _x + p _y + p _z
dsp ²	quadratisch-planar	d _{x²-y²} + s + p _x + p _y
dsp ³	trigonal-bipyramidal	d _{z²} + s + p _x + p _y + p _z
dsp ³	quadratisch-pyramidal	d _{x²-y²} + s + p _x + p _y + p _z
d ² sp ³	oktaedrisch	d _{x²-y²} + d _{z²} + s + p _x + p _y + p _z

Die Symmetrieelemente des Oktaeders



Die 4-zähligen Drehachsen C_4 Die 2-zähligen Drehachsen C_2

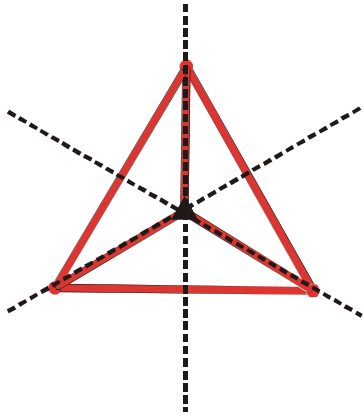


Die 3-zähligen Drehachsen C_3

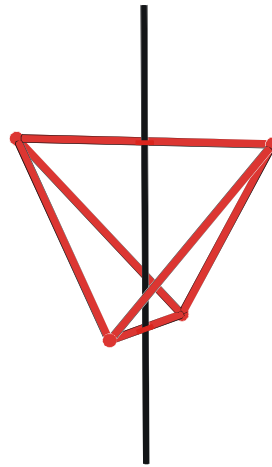
Die Spiegelebenen
 σ_h senkrecht zu den C_4
 σ_d zwischen den C_2

Zusätzlich ist das Oktaeder zentrosymmetrisch, es hat ein Inversionzentrum im Schwerpunkt

Die Symmetrieelemente des Tetraeders

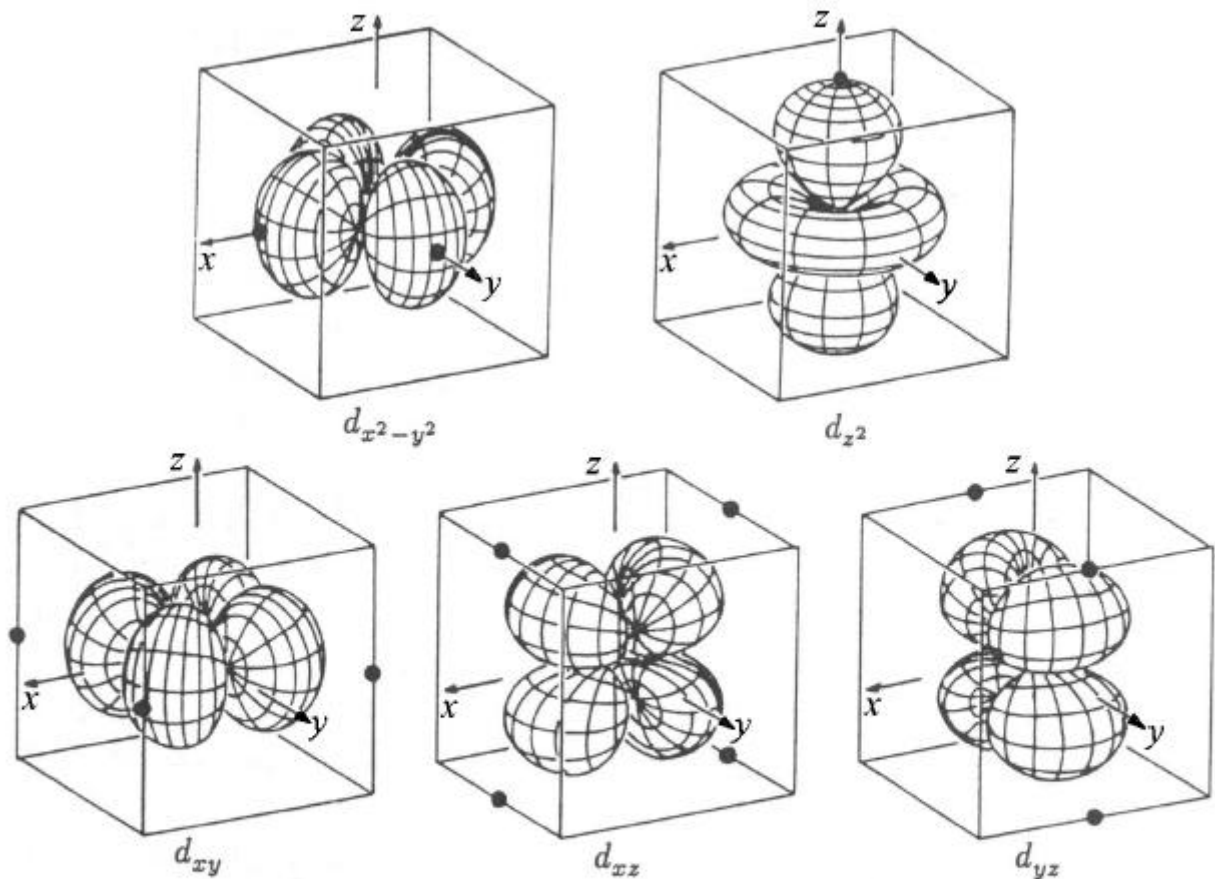


3-zählige Achsen C_3
und Spiegelebenen



2-zählige Achsen C_2

Das Tetraeder ist nicht zentrosymmetrisch, es hat kein Inversionzentrum im Schwerpunkt !



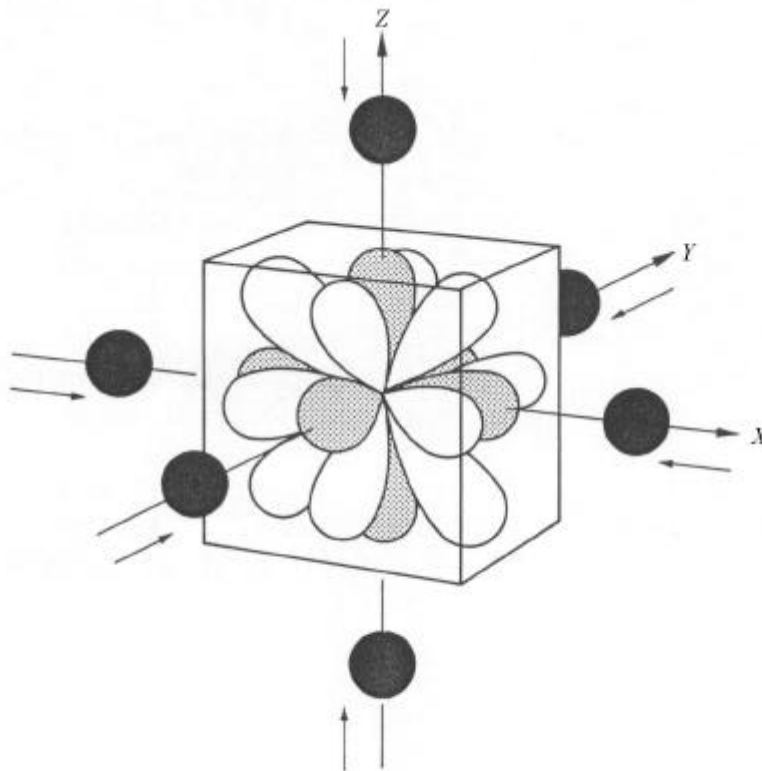
Die Aufenthaltsbereiche der 3d-Orbitale

Die Orbitale sind in Würfel einbeschrieben, der Ursprung der senkrecht aufeinanderstehenden Koordinatenachsen liegt im Atomkern im Schwerpunkt des jeweiligen Orbitals.

Die Punkte • auf den Würfelflächen und -kanten markieren die Vorzugsrichtungen der Teilbereiche der Orbitale.

(aus U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Teubner-Verlag)

Modell für die Annäherung von sechs Liganden an den kompletten Satz der d-Orbitale eines Atoms



Die d_{z^2} - und $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale sind schattiert gezeichnet, die d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} -Orbitale sind weiß gezeichnet. Der „Gürtel“ des d_{z^2} -Orbitals ist aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

(aus J. E. Huheey, *Anorganische Chemie*, deGruyter-Verlag)

Symmetrierassen werden mit der Mulliken-Symbolik bezeichnet

1. Das Hauptsymbol gibt den Entartungsgrad an (entspricht der Dimension der irreduziblen Matrix)

A, B nicht entartet (eindimensional)

E zweifach entartet (zweidimensional)

T dreifach entartet

2. Indizierung nach der Hauptachse

Ist C_n die Hauptachse, bezeichnet man die eindimensionalen Charaktere bei symmetrischem Verhalten mit A, bei unsymmetrischem Verhalten mit B

3. Indizierung nach dem Inversionszentrum

Symmetrisches Verhalten bezeichnet man mit g (gerade)

Antisymmetrisches Verhalten bezeichnet man mit u (ungerade)

4. Indizierung nach der horizontalen Spiegelebene

Ist σ_h vorhanden, indiziert man symmetrisches Verhalten mit ^I und antisymmetrisches Verhalten mit ^{II}

5. Indizierung nach den zweizähligen Nebenachsen bzw. vertikalen Spiegelebenen

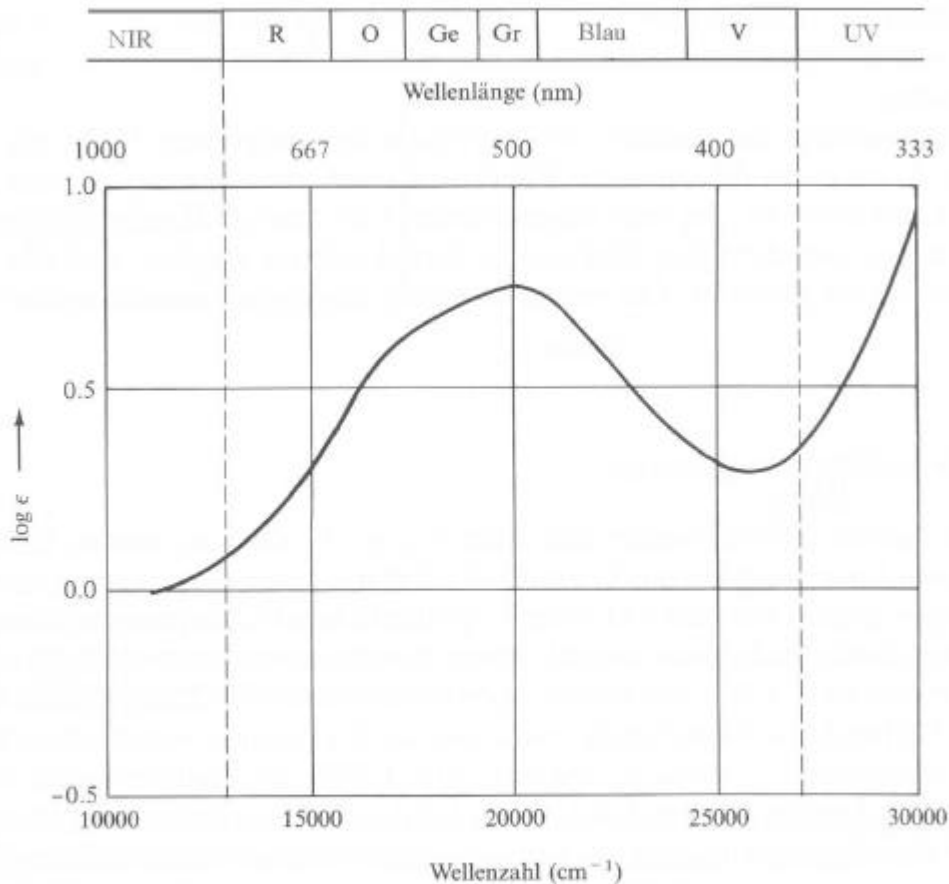
Sind $C_2 \wedge C_n$ vorhanden, indiziert man symmetrisches Verhalten mit Index 1, antisymmetrisches Verhalten mit Index 2

Sind keine solchen C_2 vorhanden, indiziert man bezüglich σ_v

Messung der Ligandenfeldaufspaltung 10 Dq

Beispiel: Ti(III)-Hexaquaakomplex $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, enthält Ti^{3+} -Ionen mit d^1 -Konfiguration, Komplex ist **violett** gefärbt, die Lösung ebenfalls.

Absorptionsspektrum der Lösung:



Absorptionsmaximum durch den Übergang $t_{2g}^1 e_g^0 \rightarrow t_{2g}^0 e_g^1$

$$\text{Umrechnung: } 20300 \text{ cm}^{-1} = 243 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Der d^1 -Fall ist modellhaft einfach. Im Fall einer allgemeinen d^n -Elektronenkonfiguration müssen die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen berücksichtigt werden. Die Deutung des Spektrums wird dadurch komplizierter.

Faktoren, welche die Größe von $10Dq$ beeinflussen

1. Die Oxidationsstufe des Zentralatoms

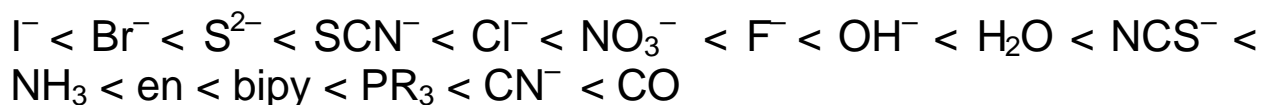
Je höher die Oxidationsstufe, desto höher ist $10Dq$

2. Die Anzahl und Anordnung der Liganden

Je mehr Liganden, desto größer ist $10Dq$

3. Die Art der Liganden

Man kann die Liganden nach steigender Größe der Aufspaltung in der **spektrochemischen Reihe** anordnen



4. Die Art des Zentralions

$10Dq$ wächst innerhalb einer Gruppe des PSE von oben nach unten an

$10Dq$ (in kJmol^{-1}) von Komplexen
gruppenhomologer Zentralatome

$[Co(H_2O)_6]^{3+}$	218	$[Co(en)_3]^{3+}$	278
$[Rh(H_2O)_6]^{3+}$	323	$[Rh(en)_3]^{3+}$	414
		$[Ir(en)_3]^{3+}$	495

Die Ligandenfeldstabilisierungsenergien für oktaedrische Ligandenanordnungen

d ⁿ - Konfiguration	high-spin	LFSE	low-spin	LFSE
	+6Dq -- -4Dq ----		+6Dq -- -4Dq ----	
0	0 0	0	0 0	0
1	0 1 · -4	-4	0 1 · -4	-4
2	0 2 · -4	-8	0 2 · -4	-8
3	0 3 · -4	-12	0 3 · -4	-12
4	1 · +6 3 · -4	-6	0 4 · -4	-16
5	2 · +6 3 · -4	0	0 5 · -4	-20
6	2 · +6 4 · -4	-4	0 6 · -4	-24
7	2 · +6 5 · -4	-8	1 · +6 6 · -4	-18
8	2 · +6 6 · -4	-12	2 · +6 6 · -4	-12
9	3 · +6 6 · -4	-6	3 · +6 6 · -4	-6
10	4 · +6 6 · -4	0	4 · +6 6 · -4	0

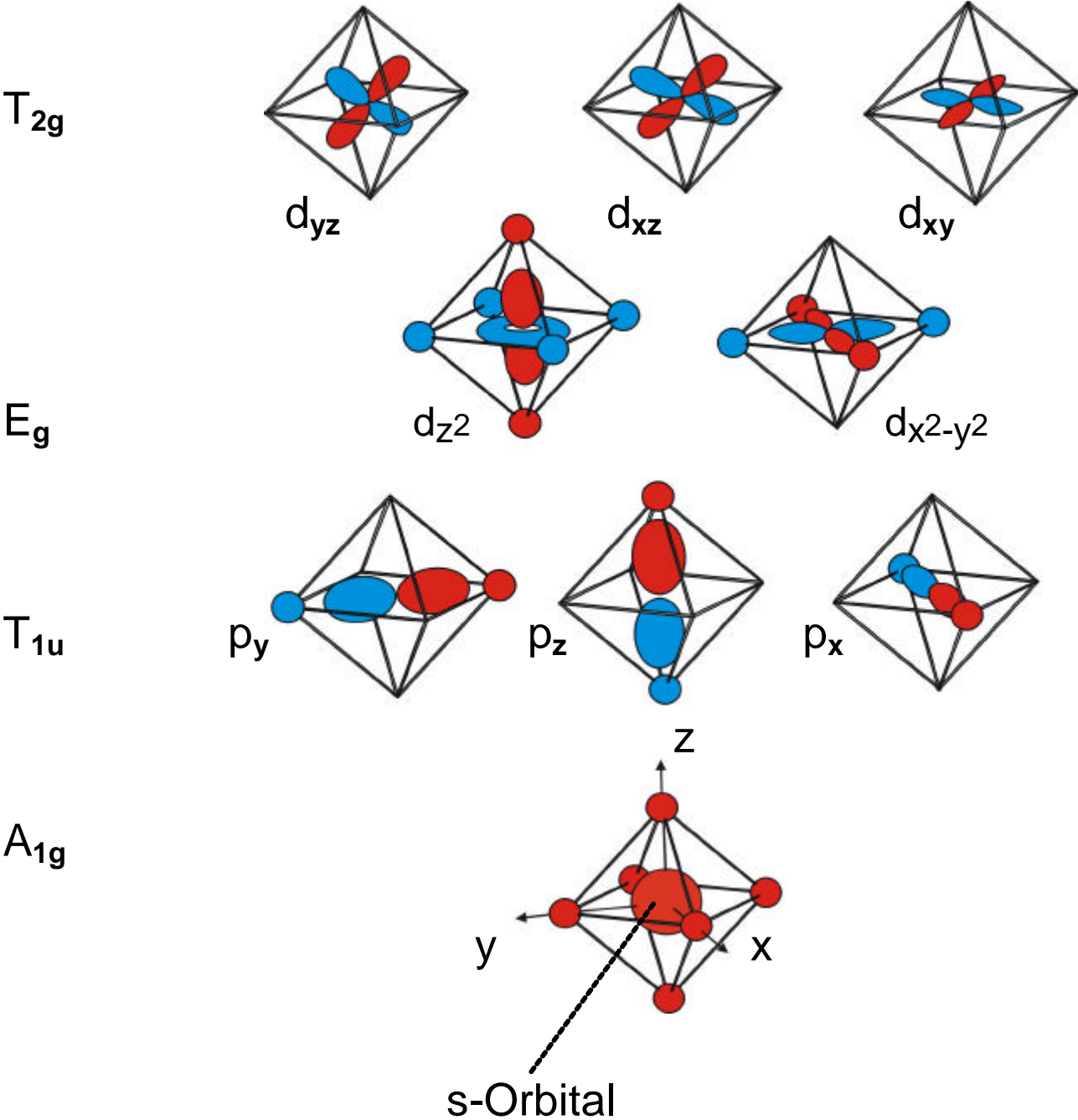
Das Theorem von Jahn und Teller

Jedes nichtlineare Molekül in einem entarteten elektronischen Zustand ist instabil und wird sich so verzerren, dass ein Molekül niedrigerer Symmetrie und geringerer Energie entsteht; die Entartung wird dabei aufgehoben. Dies gilt für den elektronischen Grundzustand wie auch für angeregte Zustände. Die Verzerrung zur neuen Gestalt folgt den Änderungen der Ortskoordinaten der Atome entlang einer Normalschwingung.

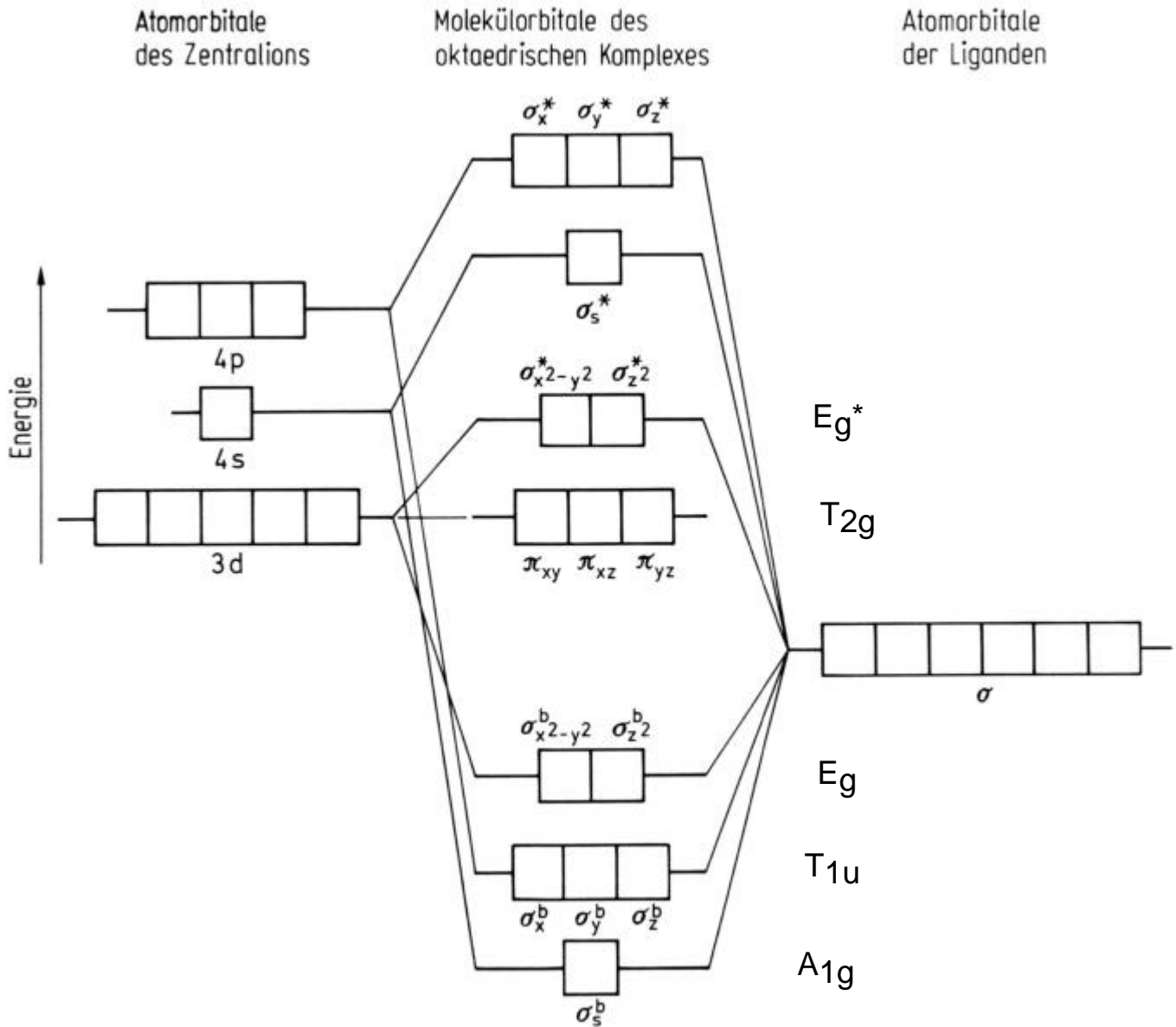
Findet man ein tatsächlich verzerrtes Molekül, spricht man vom statischen Jahn-Teller-Effekt. Die Verzerrung kam zustande, weil der Energieinhalt des Moleküls kT größer ist als die Potentialschwelle ΔE für die Verzerrung.

Findet man trotz eines entarteten elektronischen Zustands eine symmetrische Atomanordnung ist $kT < \Delta E$. Das Molekül schwingt zwischen zwei oder mehr unsymmetrischen Strukturen, die keine elektronische Entartung haben, es kommt also zu einer Verteilung auf die möglichen Verzerrungszustände (dynamischer Jahn-Teller-Effekt). Im zeitlichen Mittel wird eine symmetrische Anordnung beobachtet. Schnelle spektroskopische Methoden zeigen jedoch die Verzerrung.

Kombinationen von Liganden-Orbitalen mit s-, p-, und d-Orbitalen des Zentralions zur Bildung von Metallatom-Ligand- σ -Bindungen in einem oktaedrischen ML_6 -Komplex



Energieniveaudiagramm eines oktaedrischen Komplexes



Es sind nur σ -Bindungen berücksichtigt. Die Orbitale d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} sind nur für π -Bindungen geeignet. Ihre energetische Lage gegenüber dem d-Block des freien Ions, dem sie entstammen, ist daher in erster Näherung unverändert.

(Aus **Riedel**, *Anorganische Chemie*, deGruyter-Verlag)