

Optische Spektroskopie

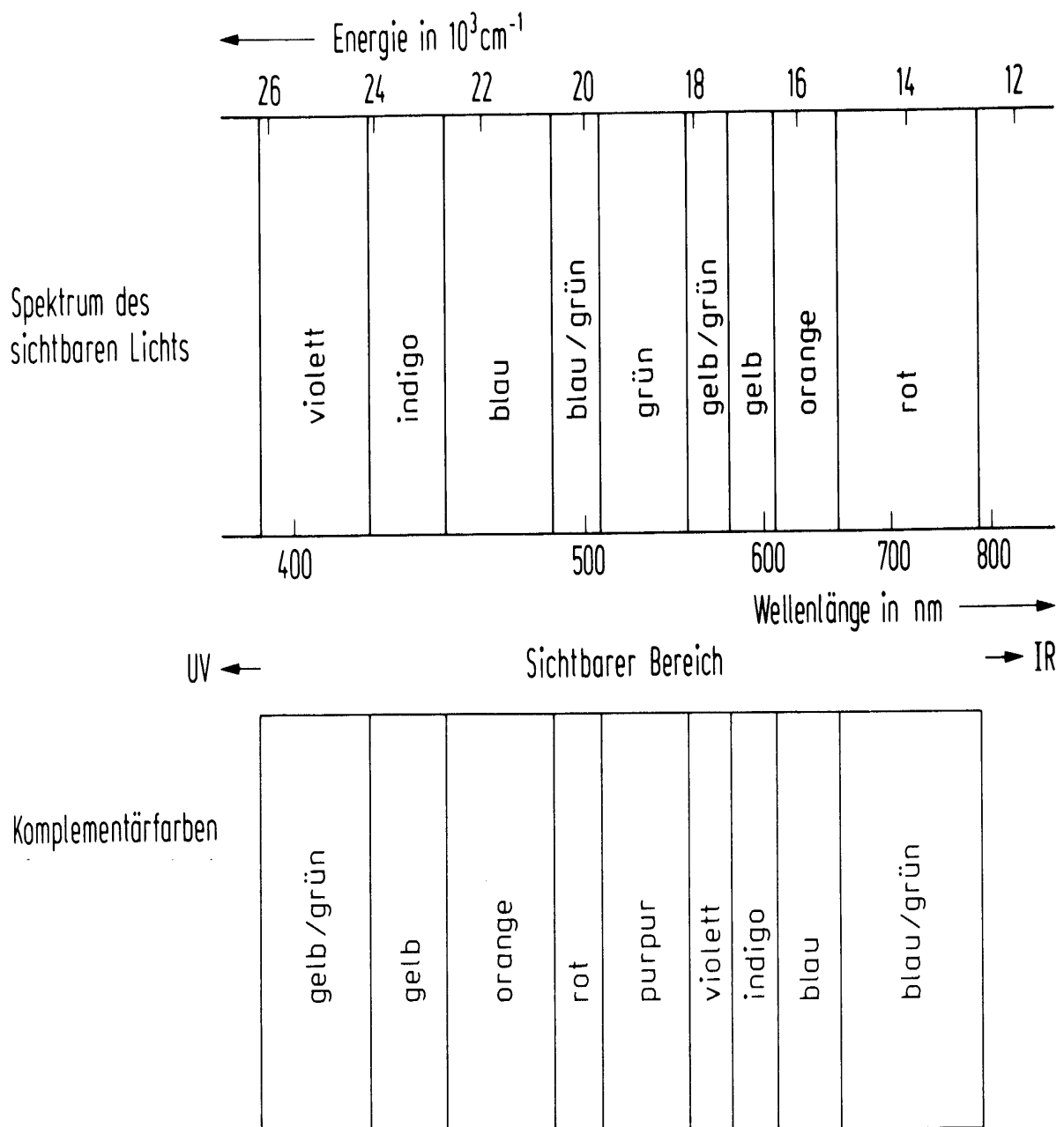
an Übergangsmetallkomplexen

Referenten: Robin Haunschild und Lübbert Tosch

AC-F-Seminar

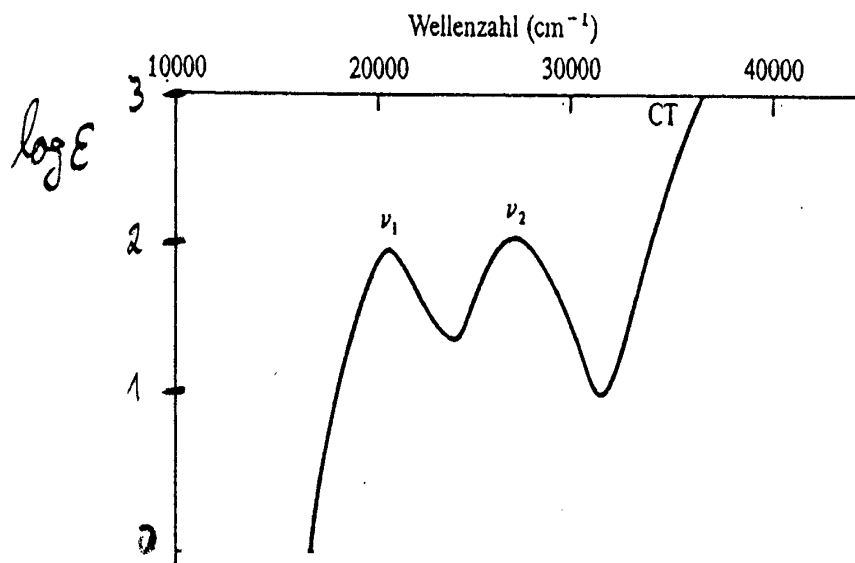
Universität Hannover

Hannover, den 26.11.2002

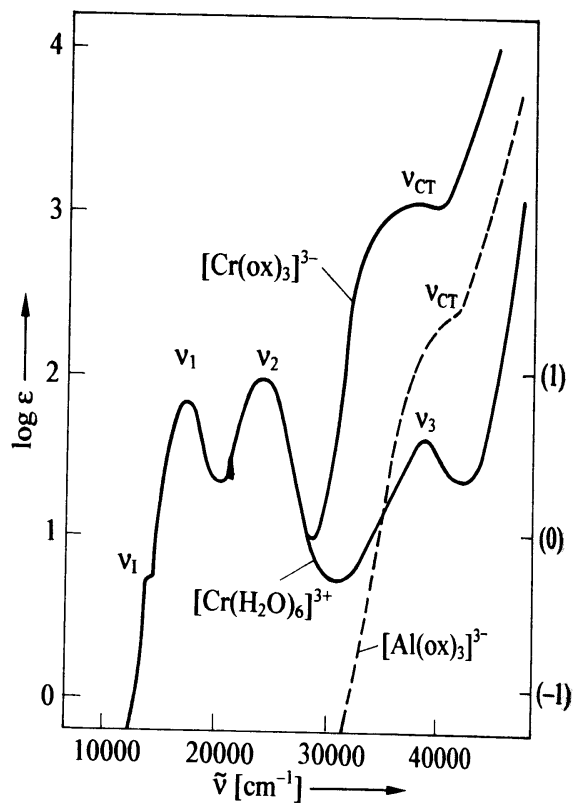
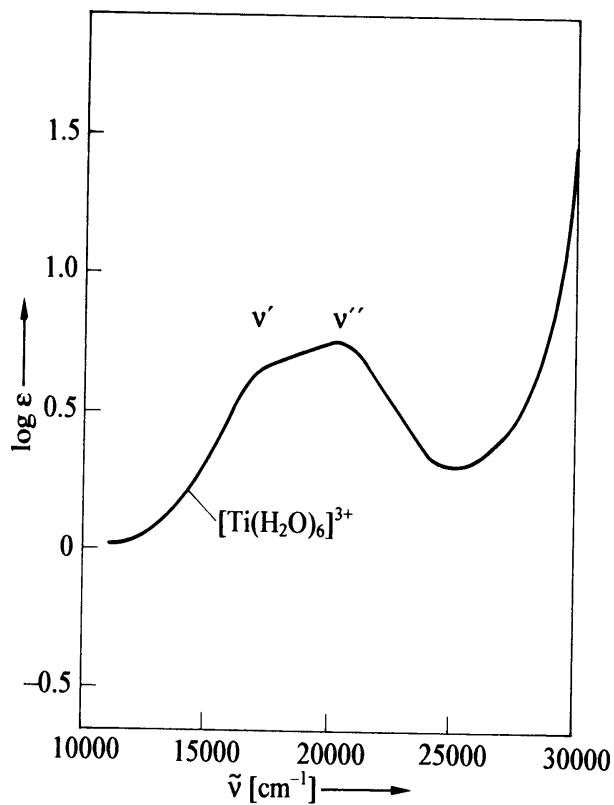


10^3 cm^{-1} entsprechen $11,96 \text{ kJ/mol}$.

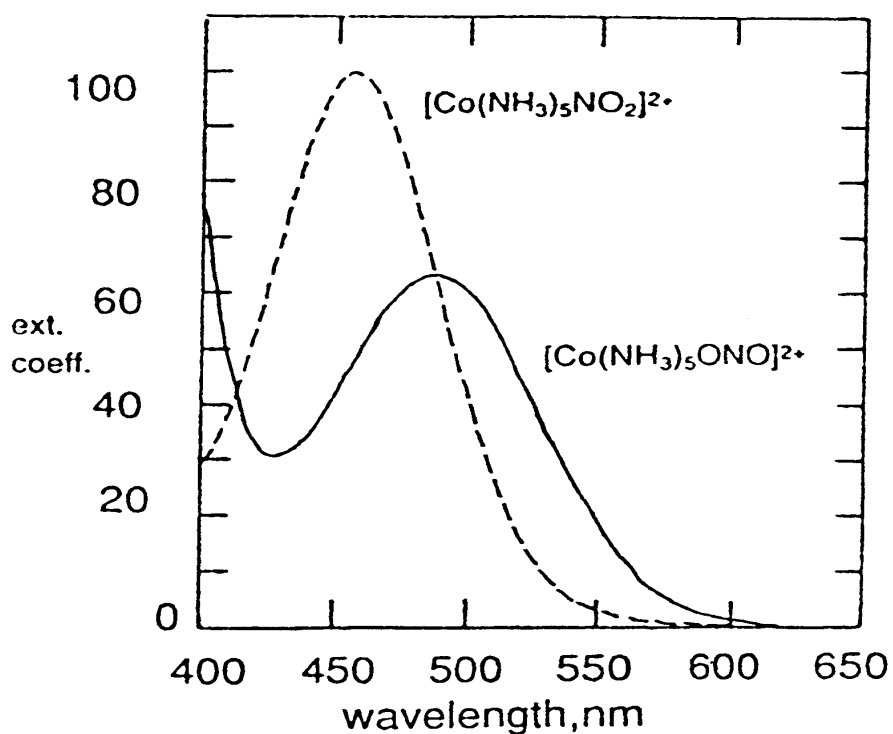
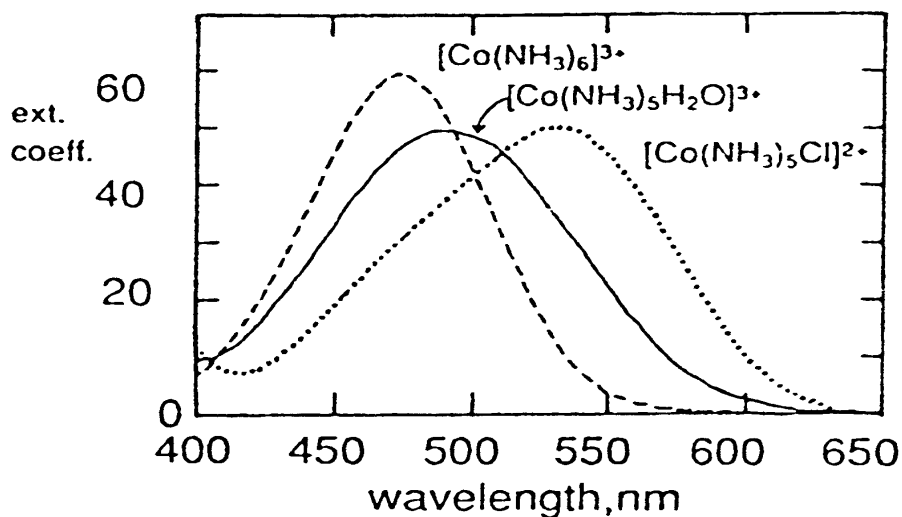
optisches Spektrum von $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$:



optische Spektren von a) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
 und b) $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ und $[\text{Al}(\text{ox})_3]^{3-}$

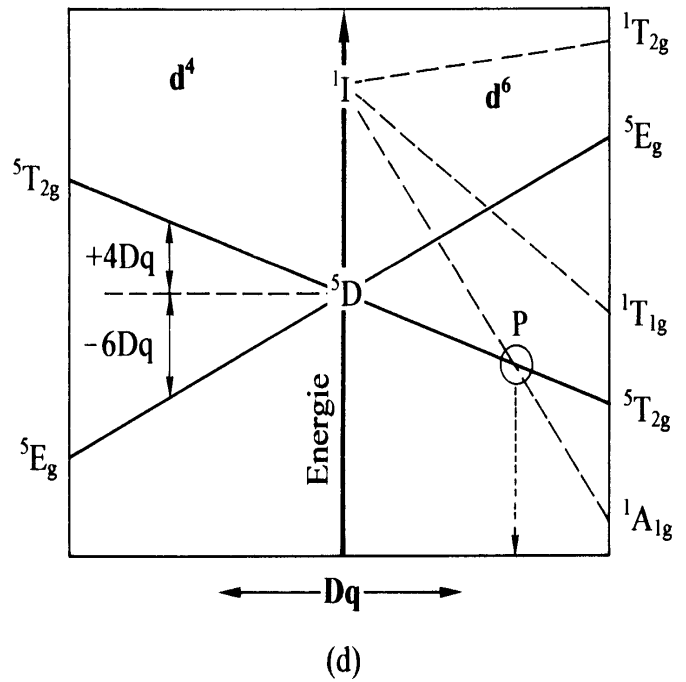
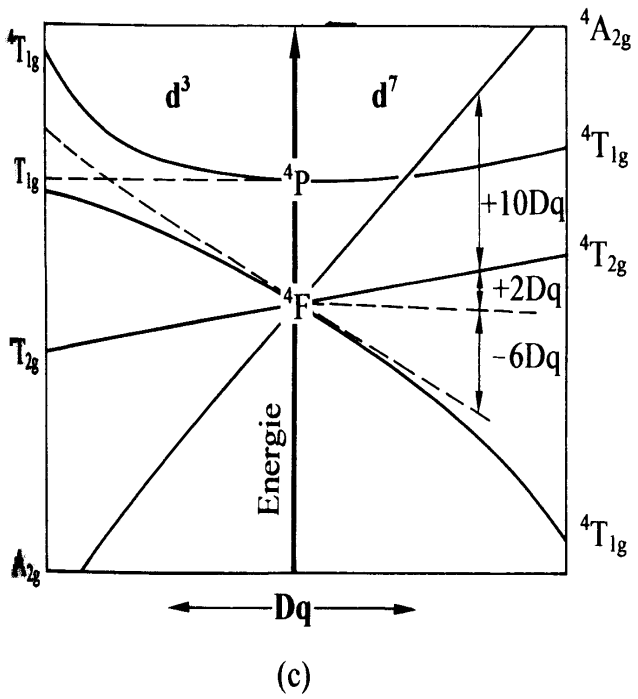
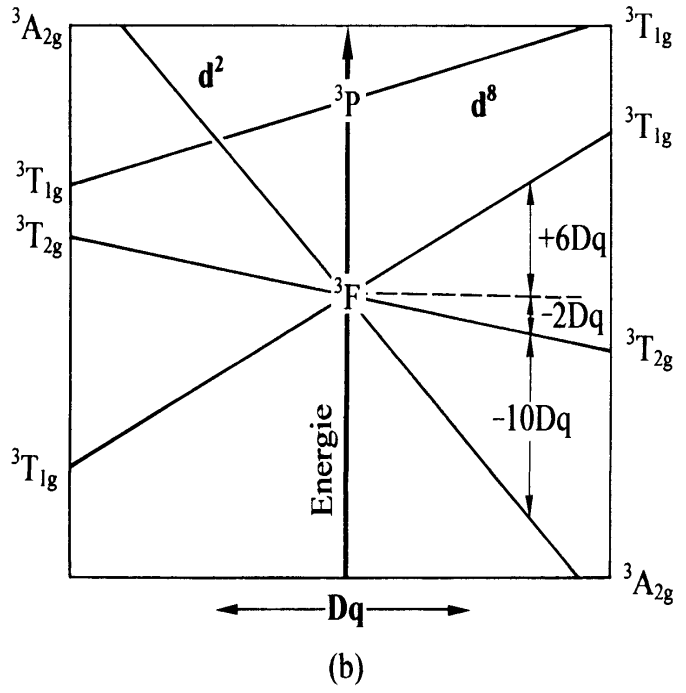
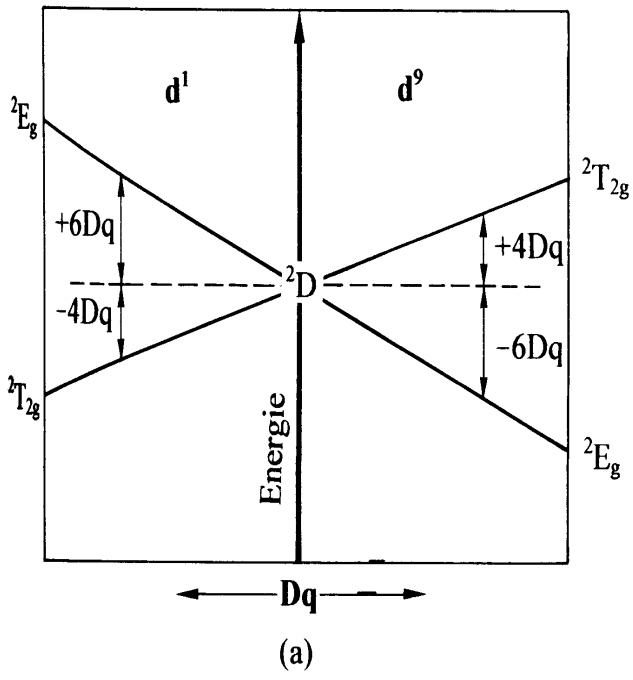


Complex	Color	λ_{\max}	Transition Energy
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	Purple	530 nm	225 kJ/mol
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$	Red	495 nm	240 kJ/mol
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$	Yellow-Orange	485 nm	245 kJ/mol
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NH}_3]\text{Cl}_3$	Orange	475 nm	250 kJ/mol
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$	Orange	460 nm	260 kJ/mol



Extinktionskoeffizienten ϵ für verschiedene Arten von Übergängen in Komplexen

Art des Übergangs	ϵ (l mol ⁻¹ cm ⁻¹)	Typische Komplexe
Spin-verboten, Laporte-verboten	10^{-3} bis 1	Viele oktaedrische Komplexe von d^5 -Ionen, z. B. $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
Spin-erlaubt, Laporte-verboten	1 bis 10	Viele oktaedrische Komplexe, z. B. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
	10 bis 10^2	Einige planar-quadratische Komplexe, z. B. $[\text{PdCl}_4]^{2-}$
	10^2 bis 10^3	Sechsfach koordinierte Komplexe geringer Symmetrie; viele planar-quadratische Komplexe, besonders mit organischen Liganden
Spin-erlaubt, Laporte-erlaubt	10^2 bis 10^3	Metall \rightarrow Ligand-Charge-Transfer-Banden in Molekülen mit ungesättigten Liganden
	10^2 bis 10^4	Azentrische Komplexe mit Liganden wie acac oder solchen mit P, As usw. als Donoratom
	10^3 bis 10^6	Viele Charge-Transfer-Banden; Übergänge in organischen Molekülen



Russel-Saunders-Terme für die Elektronenkonfigurationen d^1-d^9

Konfiguration	$2S+1L$ -Terme	Grundterme
d^1, d^9	2D	$^2D_{3/2}, ^2D_{5/2}$
d^2, d^8	$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$	$^3F_2, ^3F_4$
d^3, d^7	$^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, 2\text{mal } ^2D, ^2P$	$^4F_{3/2}, ^4F_{9/2}$
d^4, d^6	$^5D, ^3H, ^3G, 2\text{mal } ^3F, ^3D, 2\text{mal } ^3P, ^1I, 2\text{mal } ^1G, ^1F, 2\text{mal } ^1D, 2\text{mal } ^1S$	$^5D_0, ^5D_4$
d^5	$^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, 2\text{mal } ^2G, 2\text{mal } ^2F, 3\text{mal } ^2D, ^2P, ^2S$	$^6S_{5/2}$

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

Übergang	Energiewerte der $[V(H_2O)_6]^{3+}$ -Banden in cm^{-1}		
		beobachtet	berechnet mit $10 Dq = 21500 \text{ cm}^{-1}$
$^3T_{1g}(F) \rightarrow ^3T_{2g}(F)$	$8 Dq$	17000	17300
$^3T_{1g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(P)$		25000	25500
$^3T_{1g}(F) \rightarrow ^3A_{2g}(F)$	$18 Dq$	38000	38600

**Racah-Parameter für einige freie Ionen (B) und Komplexe (B')
der d-Blockelemente**

Ligand \ B' [cm ⁻¹]	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Ni ²⁺	Rh ³⁺
– freies Ion, B	918	960	1041	720
F ₆ ⁶⁻	820	845	960	
(H ₂ O) ₆	725	835	940	510
(NH ₃) ₆	650		890	430
en ₃	620	785	850	420
Cl ₆ ⁶⁻	560	785	760	350
Br ₆ ⁶⁻				280

Quantifizierte nephelauxetische Reihen für Liganden und Ionen:

$$(B - B') / B = (1 - \beta) = h(\text{Ligand}) \cdot k(\text{Ion})$$

Ligand	<i>h</i>	Metallion	<i>k</i>
6 F ⁻	0.8	Mn ²⁺	0.07
6 H ₂ O	1.0	V ²⁺	0.1
6 NH ₃	1.4	Ni ²⁺	0.12
3 en	1.5	Cr ³⁺	0.20
6 Cl ⁻	2.0	Fe ³⁺	0.24
6 CN ⁻	2.1	Rh ³⁺ , Ir ³⁺	0.28
6 Br ⁻	2.3	Co ³⁺	0.33
6 N ₃ ⁻	2.4	Mn ⁴⁺	0.5
6 I ⁻	2.7	Pt ⁴⁺	0.6
		Ni ⁴⁺	0.8

Literaturverzeichnis:

- ▶ Huheey, J., Keiter, E., Keiter, R., „Anorganische Chemie“, 2. Auflage, deGruyter, Berlin – New York, 1995
- ▶ Rao, C. N. R., „Ultra-Violet and Visible Spectroscopy“, 3rd Edition, Butterworths, London – Boston, 1975
- ▶ Holleman, A. F., Wiberg, E., Wiberg, N., „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, 101. Auflage, deGruyter, Berlin – New York, 1995
- ▶ Atkins, P. W., „Quanten“, 1. Auflage, VCH-Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1993
- ▶ Riedel, E., „Anorganische Chemie“, 2. Auflage, deGruyter, Berlin – New York, 1990
- ▶ Gade, L., „Koordinationschemie“, 1. Auflage, VCH-Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1998
- ▶ Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B., „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“, 6. Auflage, Thieme, Stuttgart, 2002