

# Praktikum Physikalische Chemie II

Licht-Absorption und -Emission von Übergangsmetallkomplexen  
Experimentelle Bestimmung eines Orgeldiagramms für  
Chrom(III)-Komplexe



UNIVERSITÄT REGENSBURG

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie

Prof. Dr. B. Dick

SS 2012



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Theoretische Einführung</b>	<b>1</b>
1.1	Kristallfeldtheorie . . . . .	1
1.1.1	d-Einelektronenzustände im Ligandenfeld . . . . .	1
1.1.2	Mehrelektronenzustände . . . . .	4
1.1.3	Intensitäten . . . . .	6
<b>2</b>	<b>Aufgaben</b>	<b>7</b>
2.1	Messungen . . . . .	7
2.2	Auswertungen . . . . .	8
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>9</b>



# 1

## Theoretische Einführung

### 1.1 Kristallfeldtheorie

Viele spektroskopische Eigenschaften der Übergangsmetallkomplexe lassen sich mit Hilfe der Kristallfeldtheorie beschreiben. Im folgenden soll ein kurzer qualitativer Überblick über diese Theorie gegeben werden.

#### 1.1.1 $d$ -Einelektronenzustände im Ligandenfeld

Bei den Übergangsmetallverbindungen genügt es häufig, die  $d$ -Elektronen außerhalb abgeschlossener Schalen zu betrachten. Ein  $d$ -Einelektronenzustand (Bahndrehimpuls-Quantenzahl  $l = 2$ ) ist im freien Ion (kugelsymmetrischer Fall) hinsichtlich des Bahndrehimpulses fünffach entartet. Zu ihm gehören fünf voneinander linear unabhängige Eigenfunktionen  $\Psi$ . Jede dieser Eigenfunktionen kann als ein Produkt aus einer Funktion  $R(r)$ , die vom Abstand des Elektrons vom Kern abhängt, und einer Funktion  $Y(\theta, \varphi)$ , die die Winkelkoordinaten des Elektrons enthält, geschrieben werden. Der winkelabhängige Teil der Eigenfunktion, die Amplitudenfunktion, ist für die folgende Diskussion, bei der es im wesentlichen um Symmetriebetrachtungen geht, von besonderem Interesse.

Die Abb. 1.1 zeigt die Darstellung der winkelabhängigen Funktionen der fünf  $d$ -Zustände ( $d$ -Orbitale). Die Linien deuten Flächen an, auf denen die Amplitudenfunktionen denselben Betrag besitzen.

Im kugelsymmetrischen freien Ion gehören also alle fünf  $d$ -Zustände zur gleichen Energie. Dies ist im Allgemeinen nicht mehr der Fall, wenn man von der Kugelsymmetrie zu niedrigeren Symmetrien übergeht. Dies geschieht z. B. beim Einbringen des freien Ions in ein elektrisches Feld, das durch Ionen oder Dipolmoleküle der

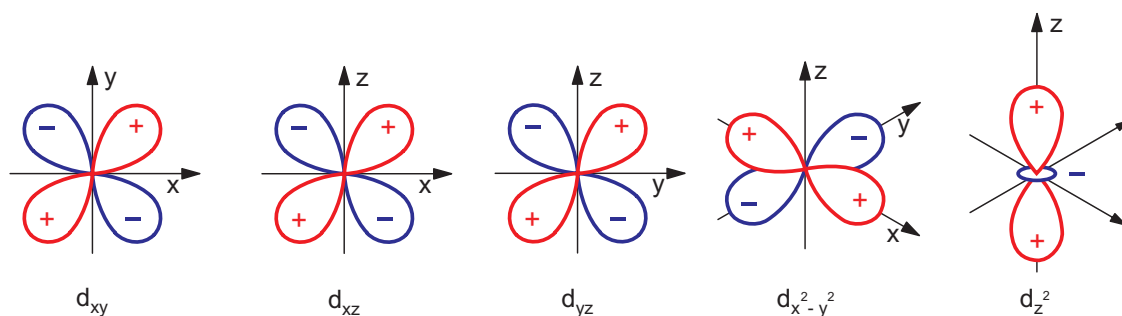


Abbildung 1.1: Die fünf  $d$ -Amplitudenfunktionen (Orbitale)

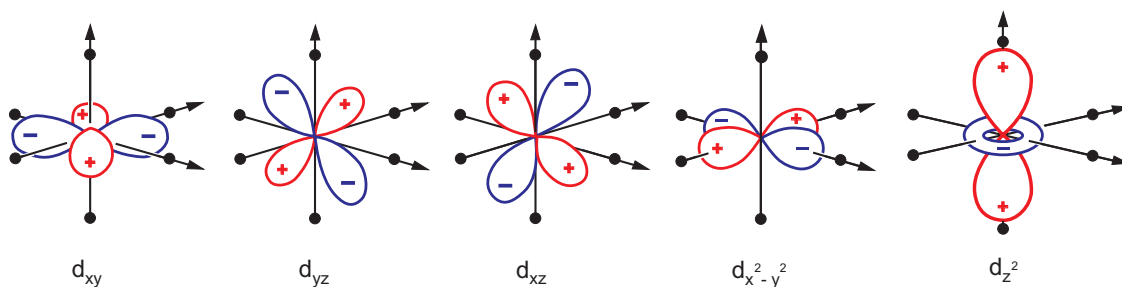


Abbildung 1.2: Perspektivische Darstellung der  $d$ -Amplitudenfunktionen (Orbitale) im oktaedrischen ( $O_h$ ) Komplex. Die schwarzen Punkte stellen die Liganden dar.

Liganden in bestimmter geometrischer Anordnung erzeugt wird. Diese Situation findet sich in Übergangsmetallkomplexen.

Zum Beispiel unterscheidet man in einem oktaedrischen Ligandenfeld (Symmetriesymbol  $O_h$ ) aufgrund ihrer Symmetrieeigenschaften zwei Typen von  $d$ -Bahnfunktionen, die mit  $t_{2g}$  und  $e_g$  bezeichnet werden. Die drei  $t_{2g}$ -Funktionen erstrecken sich im wesentlichen längs der Winkelhalbierenden der kartesischen Achsen ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ -Achsen), die zwei  $e_g$ -Funktionen hingegen haben ihre maximalen Amplituden längs der Achsen.

$$E(t_{2g}) : d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$$

$$E(e_g) : d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$$

$|\Psi|^2$  ist ein Maß für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons. Aus der Form der Amplitudenfunktion erkennt man, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für ein  $t_{2g}$ -Elektron in den Bereichen zwischen den kartesischen Achsen und für ein  $e_g$ -Elektron in Richtung der Achsen am größten ist. Befinden sich nun auf den Achsen Liganden, die eine elektrische Ladung bzw. ein elektrisches Dipolmoment besitzen, so werden die  $d$ -Elektronen des Zentralions unterschiedliche Wechselwirkungen erfahren (Abb. 1.2).

Dementsprechend ist die elektrostatische Abstoßung eines in einem  $e_g$ -Zustand

befindlichen Elektrons größer als die des Elektrons, das sich in einem  $t_{2g}$ -Zustand aufhält, wie die folgenden qualitativen Überlegungen zeigen:

Die beiden auf der  $z$ -Achse bei  $+z$  und  $-z$  befindlichen Liganden beeinflussen ein im  $d_{x^2-y^2}$  oder  $d_{xy}$ -Zustand befindliches Elektron in gleicher Weise. Die vier anderen Liganden in der  $xy$ -Ebene haben dagegen mit  $d_{x^2-y^2}$  eine größere Wechselwirkung als mit  $d_{xy}$ . Ein Elektron im  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital besitzt eine Ladungsverteilung, die in Richtung der Bindungen zu den bei  $+x$ ,  $-x$  und  $+y$ ,  $-y$  sitzenden Liganden ein Maximum hat, während für ein  $d_{xy}$ -Elektron die maximale Elektronendichte sich in Richtung der Winkelhalbierenden zwischen den Bindungen erstreckt. Daraus folgt, dass der  $d_{x^2-y^2}$ -Zustand und der  $d_{xy}$ -Zustand im oktaedrischen Komplex verschiedene Energiewerte besitzen, wobei  $d_{xy}$  wegen der geringen elektrostatischen Abstoßungsenergie energetisch tiefer liegt (relative Stabilisierung). Entsprechende Argumente gelten für die  $d_{xz}$ - und  $d_{yz}$ -Orbitale. Daraus folgt, dass die Orbitale  $d_{yz}$  und  $d_{xz}$  im Komplex die gleiche Energie wie  $d_{xy}$  haben.  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  sind entartet.

Die  $d_{z^2}$ -Bahnfunktion besitzt eine andere Gestalt als die übrigen d-Funktionen. Ein Elektron in diesem Zustand hat mit den auf der  $z$ -Achse liegenden Liganden starke Wechselwirkung. Daraus folgt, dass der Zustand  $d_{z^2}$  energetisch höher liegen sollte als die drei  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  Orbitale. Dass der Zustand  $d_{z^2}$  mit  $d_{x^2-y^2}$  entartet ist, lässt sich qualitativ nicht ohne Weiteres einsehen. Gruppentheoretische Argumente sowie die rechnerische Behandlung führen jedoch zu diesem Resultat.

Die Energieverschiebungen der beiden Orbitalsätze  $t_{2g}$  und  $e_g$  gegenüber der Energie der  $d$ -Orbitale im freien Ion ergeben sich bei Durchführung der Störungsrechnung zu

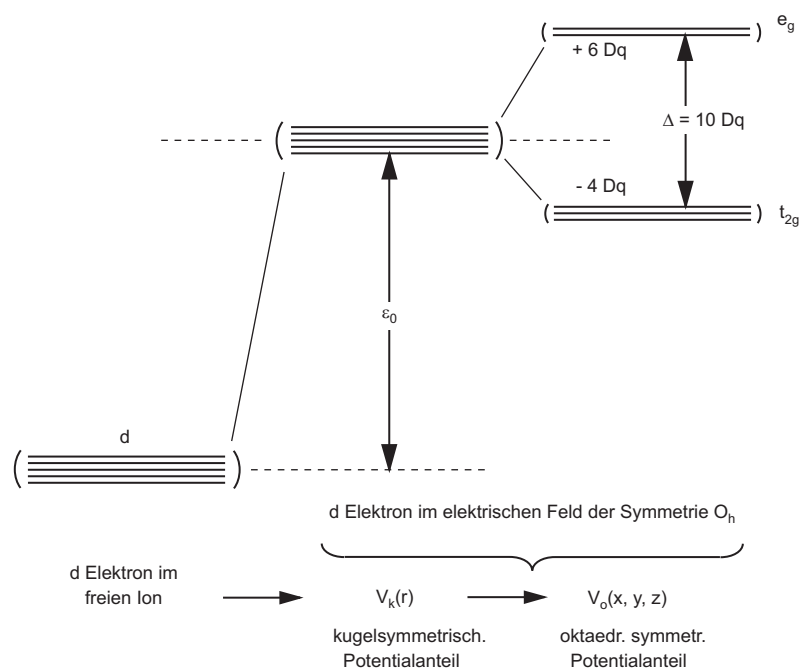
$$E(t_{2g}) = \varepsilon_0 - 4Dq \quad (1.1)$$

$$E(e_g) = \varepsilon_0 + 6Dq \quad (1.2)$$

wobei  $Dq$  als Feldstärkeparameter bezeichnet wird.  $\varepsilon_0$  ist die vom kugelsymmetrischen Potentialanteil herrührende Verschiebung. Die Energiedifferenz zwischen den Orbitalen (Einelektronenzuständen)  $e_g$  und  $t_{2g}$  ist  $\Delta \equiv 10Dq$ .

$$E(e_g) - E(t_{2g}) = \Delta \equiv 10Dq \quad (1.3)$$

Der Feldstärkeparameter  $Dq$  lässt sich prinzipiell mit Hilfe der Störungsrechnung bestimmen. Es zeigt sich aber, dass die auf diese Weise errechneten  $Dq$ -Werte oftmals keine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ergeben. Daher fasst man  $Dq$  als Parameter auf, der mit Hilfe experimenteller Daten bestimmt wird. Die Größe dieses Parameters hängt sowohl vom Zentralion als auch von der Art des Liganden ab. Bei gleichbleibendem Zentralion lassen sich die koordinierenden Liganden nach steigendem  $Dq$  ordnen. Es ergibt sich die sogenannte spektrochemische Serie.



**Abbildung 1.3:** Aufspaltung eines  $d$ -Einelektronenzustandes im oktaedrischen Ligandenfeld (Symmetriesymbol  $O_h$ ).  $\epsilon_0$  ist sehr viel größer als  $10 Dq$  und hat eine Größenordnung von 20–40 eV,  $\Delta \equiv 10 Dq$  hingegen nur von 1–3 eV ( $1 \text{ eV} \approx 8066 \text{ cm}^{-1}$ ).

Aus den fünf entarteten  $d$ -Orbitalzuständen des kugelsymmetrischen Atoms erhält man in oktaedrischer Symmetrie bei einem  $d$ -Elektron zwei Energieterme, die mit  $T_{2g}$  ( $t_{2g}$ ) und  $E_g$  ( $e_g$ ) bezeichnet werden. Betrachtet man deren energetischen Abstand als Funktion des Ligandenfeldstärkeparameters, dann erhält man das sog. Orgeldiagramm (Abb. 1.4).

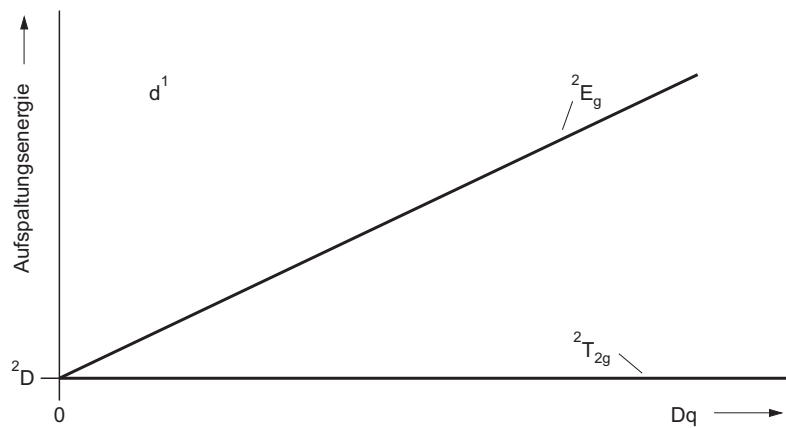
## 1.1.2 Mehrelektronenzustände

Ist die Zahl der  $d$ -Elektronen größer als eins, so kann man in nullter Näherung (d. h. ohne Berücksichtigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung) die Elektronen auf die beiden Orbitalsätze unter Berücksichtigung des Pauliprinzips verteilen. So erhält man z. B. bei drei  $d$ -Elektronen folgende Besetzungsmöglichkeiten (Ligandenfeldkonfigurationen):

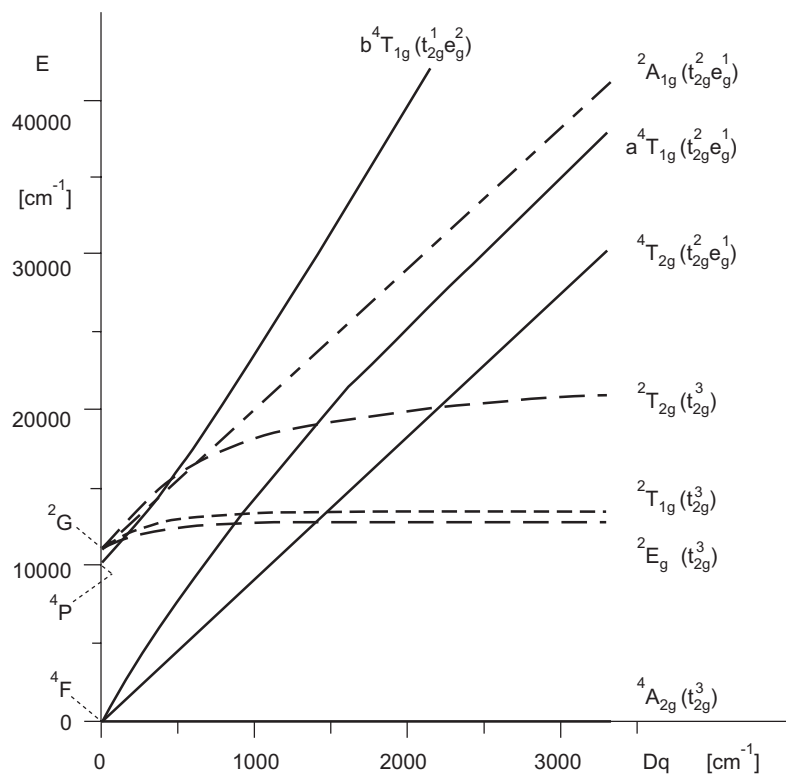
$$d_3 \text{ im starken } O_h\text{-Feld: } t_{2g}^3, t_{2g}^2 e_g, t_{2g} e_g^2, e_g^3$$

Diese Näherung ermöglicht es allerdings noch nicht, die experimentellen Spektren zu deuten. Es ist notwendig, die Wechselwirkung der Elektronen untereinander zu berücksichtigen. Mit Hilfe gruppentheoretischer Überlegungen und der Störungsrechnung gelingt es dann, die Energieterme zu bestimmen. Trägt man diese in





**Abbildung 1.4:** Einfachstes Orgeldiagramm für ein  $d_1$ -Elektronensystem in  $O_h$ -Symmetrie. Der kugelsymmetrische Anteil  $\varepsilon_0$  wird hier nicht gezeichnet, da er für die Größe der Aufspaltung der  $d$ -Orbitalenergien keine Rolle spielt. Ein Elektron ( $d_1$ ) führt zu Dublettzuständen.



**Abbildung 1.5:** Berechnetes  $d_3$ -Energieniveauschema (Orgeldiagramm) für  $\text{Cr}^{3+}$  in oktaedrischer Umgebung. (Näherung für Spin-Bahn-Kopplungskonstante  $\zeta = 0$ )

Abhängigkeit des Ligandenfeldstärkeparameters  $Dq$  auf, erhält man das Orgeldiagramm für die Konfiguration  $d_3$  (vgl. Abb. 1.5). (Die Einzelheiten der Rechnungen können hier nicht wiedergegeben werden. Siehe Literaturangaben, z. B. [1].) Als wichtiges Ergebnis erhält man, dass der energetische Abstand zwischen dem  ${}^4A_{2g}$  (Grundzustand) und  ${}^4T_{2g}$  (erster angeregter Quartettzustand) wiederum  $10Dq$  ist! Das ermöglicht eine einfache experimentelle Bestimmung des  $Dq$ -Wertes.

### 1.1.3 Intensitäten

Sämtliche Übergänge zwischen den im Orgeldiagramm angegebenen Energietermen sollten eigentlich nicht beobachtbar sein, weil sie Zustände gleicher Parität verbinden ( $d-d$ -Übergänge,  $\Delta l = 0 \Rightarrow$  verboten). Darüber hinaus sind einige der Übergänge spinverboten. (Spin-Umklappverbot)

Da die experimentellen Absorptions-Spektren gegeben sind, muss gefolgert werden, dass die beschriebene Näherung noch nicht ausreichend ist. Verschiedene Mechanismen können die auftretenden Intensitäten erklären:

1. Statische Verzerrung der Oktaeder: Das Symmetriezentrum des Komplexes wird beseitigt und das Paritätsverbot aufgehoben. Die  $d$ -Orbitale erleiden Zumischungen von z. B.  $p$ -Orbitalen. Damit werden die Übergänge erlaubt.
2. Dynamische Verzerrung: Komplexschwingungen ermöglichen ebenfalls eine Beimischung von z. B.  $p$ -Orbitalen.
3. Spin-Bahn-Kopplung: Durch Spin-Bahn-Kopplung werden Dublett- und Quartettfunktionen miteinander gemischt. Dadurch werden spinverbotene Übergänge erlaubt. Ein Maß für die Größe der Spin-Bahn-Kopplung ist der Spin-Bahn-Kopplungsparameter  $\zeta$ .

# 2 Aufgaben

## 2.1 Messungen

1. Nehmen Sie die Absorptions-Spektren folgender Chrom(III)-Komplexe in wässriger Lösung (Küvette 1 cm) bei Zimmertemperatur auf:

- $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$ ,  $c = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$
- $[\text{Cr}(\text{urea})_6]\text{I}_3$ ,  $c = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$
- $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ ,  $c = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

Die Messungen werden am UV-Spektralphotometer durchgeführt. Sie erhalten nach Abschluss der Messungen Ausdrücke von den UV-Spektren und eine Tabelle mit den zugehörigen Peakpositionen. Alternativ können die Messdaten auch als ASCII-Dateien auf einen USB-Stick kopiert werden.

2. Nehmen Sie die Emission-Spektren folgender Pulver der Chrom(III)-Komplex-Salze bei 77 K (flüssiger Stickstoff) auf:

- $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$
- $[\text{Cr}(\text{urea})_6]\text{I}_3$
- $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$

Erläuterungen zum Aufbau des „Emissions-Spektralphotometers“ finden sie in der entsprechenden Praktikumsanleitung aus dem Praktikum PC I [4]. Sie erhalten nach Abschluss der Messungen Ausdrücke von den Emissions-Spektren auf denen die Peakpositionen eingezeichnet sind.

## 2.2 Auswertungen

1. Geben Sie die spektrochemische Serie für die untersuchten Liganden an.
2. Zeichnen Sie unter Verwendung der Absorptions- und Emissionsspektren ein Orgeldiagramm für die Terme  ${}^4A_{2g}$ ,  ${}^2E_g$ ,  ${}^4T_{2g}$  und  ${}^4T_{1g}$ . Hinweis: Der kurzwelligste intensive Emissionspeak stellt häufig den  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$  0-0-Übergang dar. Die langwelligeren Übergänge im Emissionsspektrum ergeben sich durch Anregung einer Grundzustandsschwingung (0-1-Übergang).
3. Die Werte für  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$  weichen von den gezeichneten Termen im Orgeldiagramm leicht ab. Was könnte die Ursache dafür sein?

# Literaturverzeichnis

- [1] H. L. Schläfer, G. Gliemann, *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*, A. V. G. Frankfurt/Main, 1967
- [2] S. F. A. Kettle, *Koordinationsverbindungen*, Taschentexte, Verlag Chemie, 1972
- [3] J. S. Griffith, L. E. Orgel, *Quarterly Rev.* 11, **318**, 1957
- [4] Praktikum Physikalische Chemie I, unsere Praktikumsanleitung PC I: *Elektronische Übergänge in Molekülen. Absorption im UV und im Sichtbaren.*
- [5] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, Verlag Chemie
- [6] G. L. Miesler, D. A. Tarr, *Inorganic Chemistry*, Prentice Hall, London, 1991