

# Zur Frage der Bindungsverhältnisse bei Komplexverbindungen

Von Prof. Dr. HERMANN HARTMANN und Priv.-Doz. Dr. H. L. SCHLÄFER

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt/M.

Es wird untersucht, in wie weit auf Grund der Ergebnisse physikalischer oder chemischer Untersuchungen eine Aussage über den Bindungszustand von Komplexverbindungen zulässig ist. Dabei werden besonders die Konsequenzen, die sich aus dem elektrostatischen Modell der Komplexionen bezüglich der optischen und magnetischen Eigenschaften ergeben, dargelegt. Die Bedeutung des Variationsprinzips der Quantentheorie für die Diskussion von Bindungsproblemen wird erläutert.

## A. Einleitung

Seit der Begründung der Koordinationslehre durch Alfred Werner haben sich zahlreiche Forscher mit der Frage nach den Bindungsverhältnissen bei Komplexverbindungen beschäftigt. Die von Werner<sup>1)</sup> selbst geschaffenen Begriffe der Haupt- und Nebenvalenz hatten zunächst mehr formalen Charakter und die Koordinationslehre beschränkte sich darauf, stereochemische Aussagen zu machen, die aus dem für die Theorie zentralen Begriff der Koordinationszahl folgten.

Die schnelle Fortentwicklung der Chemie der Komplexverbindungen sowie besonders die Anwendung magnetischer, röntgenographischer, spektroskopischer und anderer physikalisch-chemischer Untersuchungsmethoden führte bald zu einer Einteilung der Komplexverbindungen durch Konzeption zweier Grenztypen, nämlich der sog. schwachen oder Normalkomplexe und der starken (robusten) Komplexe, die nach Biltz auch Durchdringungskomplexe genannt werden. Erstere sollten wesentlich Ionencharakter besitzen und durch normales magnetisches Verhalten gekennzeichnet sein, in letzteren sollten vorwiegend kovalente Elektronenpaarbindungen zwischen Zentralion und Liganden vorliegen, und sie sollten reduzierten Paramagnetismus bzw. Diamagnetismus aufweisen. Diese Auffassung von einer Korrespondenz zwischen Bindungstyp, magnetischem Verhalten und „Komplexstärke“ wurde besonders durch die theoretischen Vorstellungen von L. Pauling<sup>2)</sup> gestützt, nach denen man das magnetische Verhalten als ein schlüssiges Kriterium für den Bindungszustand anzusehen pflegte. Die Paulingsche Theorie wird auch heute noch in den meisten Lehrbüchern der anorganischen Chemie bei der Behandlung der Komplexverbindungen in erster Linie herangezogen.

Hier soll kritisch untersucht werden, in wie weit magnetische Befunde oder andere experimentelle Tatsachen Aussagen über den Bindungszustand gestatten und ob die Begriffe Normalkomplex und Durchdringungskomplex in ihrer bisherigen Bedeutung noch gerechtfertigt erscheinen.

## B. Mögliche experimentelle Kriterien zur Klassifizierung der Komplexverbindungen

Zunächst ist zu untersuchen, welche sinnvollen Kriterien für eine Klassifizierung der Komplexverbindungen sich aus den experimentellen Tatsachenbereichen herleiten lassen, und weiter in wie weit die durch diese verschiedenen Kriterien erzeugten Klasseneinteilungen identisch sind. Erst dann wird es sinnvoll sein, den Zusammenhang der empirischen Klasseneinteilung mit einer theoretisch möglichen Klassifizierung nach der Art der Bindungsverhältnisse zu konfrontieren.

<sup>1)</sup> A. Werner: *Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie*, Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1923.

<sup>2)</sup> L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond*, 2. Aufl., Cornell Univ. Press, Ithaca, New York 1940; *J. Amer. chem. Soc.* 53, 1391 [1931]; 54, 988 [1932].

## 1. Stabilitätskonstanten

Die Beständigkeit eines Komplexions in wässriger Lösung ist durch das sekundäre Dissoziationsgleichgewicht, das durch die zugehörige Konstante des Massenwirkungsgesetzes beschrieben werden kann, bestimmt. Für ein Komplexion  $[MeA_6]$  ( $Me$  = Zentralion,  $A$  = Ligand) gilt

$$[MeA_6] \rightleftharpoons Me + 6 A$$
$$K = \frac{[Me] \cdot [A]^6}{[MeA_6]},$$

wenn wir in Näherung die Ionenaktivitäten mit den Konzentrationen identifizieren. Der Wertebereich der Komplexkonstanten  $K$  kann mehr oder weniger willkürlich in zwei Abschnitte geteilt und so eine Klassifizierung der Komplexionen in unbeständige (schwache) und beständige (starke) erreicht werden.

Z. B. liegt das Gleichgewicht beim  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ -Ion in wässriger Lösung praktisch vollständig auf der Seite des undissozierten Komplexions, während man beim  $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ -Ion eine merkliche Dissoziation in die Bestandteile beobachtet. Auf Grund dieses Verhaltens kann man  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  als einen starken und  $[Co(NH_3)_6]^{2+}$  als einen schwachen Komplex bezeichnen.

## 2. Kinetisches Verhalten

Prinzipiell ist auch an Hand des kinetischen Verhaltens von Komplexverbindungen eine Klassifizierung möglich. Dabei ist es sinnvoll, die Geschwindigkeit von Reaktionen zu betrachten, an denen die Ligandensphäre beteiligt ist. Zu solchen Reaktionen gehören vor allem Austauschprozesse. In neuerer Zeit sind zahlreiche Austauschversuche mit radioaktiv indizierten Liganden gemacht worden.

$[MeA_6] + A^* \rightleftharpoons [MeA_5A^*] + A$  ( $A^*$  = radioaktiv indizierter Ligand)

Z. B. sind von Long<sup>3)</sup> Trioxalato-Komplexe  $[Me\text{ox}_3]^{3-}$  hinsichtlich ihres Austauschvermögens mit Oxalat-Ionen, die radioaktiven Kohlenstoff enthielten, untersucht worden. Bei  $Me^{3+} = Fe^{3+}$  und  $Al^{3+}$  wurde bei 25 °C innerhalb von 1 min völliger Austausch mit freiem Oxalat gefunden, bei  $Me^{3+} = Co^{3+}$  und  $Cr^{3+}$  hingegen beobachtet man praktisch keinen Austausch.

Weitere Reaktionen, an denen die Ligandensphäre beteiligt ist, sind z. B. Racemisierungen und Umlagerungsreaktionen von Stellungsisomeren. Nach der Geschwindigkeit der betrachteten Reaktionen lässt sich die Gesamtheit der Komplexverbindungen in kinetisch labile und kinetisch stabile Komplexe einteilen. Eine zusammenfassende kritische Darstellung von Austausch-, Racemisierungs- und Substitutionsreaktionen von Komplexionen und ihre Verwendung zur Klassifizierung wurde in neuerer Zeit von Taube<sup>4)</sup> gegeben.

## 3. Röntgenographische Untersuchungen

Röntgenographische Untersuchungen an kristallisierten Komplexverbindungen geben Aufschluß über die Abstandsverhältnisse in den Komplexionen.

<sup>3)</sup> F. A. Long, *J. Amer. chem. Soc.* 63, 1353 [1941]; 61, 570 [1939].

<sup>4)</sup> H. Taube, *Chem. Rev.* 50, 69 [1952].

Z. B. findet man nach den bisher zugänglichen Angaben, die II eventuell überprüft werden müssen<sup>5)</sup>, beim  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  einen Co-N-Abstand von 2,5 Å (Radius von  $\text{Co}^{2+}$ : 0,92 Å), beim III  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  dagegen von 1,9 Å (Radius von  $\text{Co}^{3+}$ : 0,66 Å). Es erfolgt somit eine gewisse Verringerung des Co-N-Abstandes beim Übergang vom Co(II)- zum Co(III)-hexammin-Komplex<sup>6)</sup>.

Besonders interessant sind röntgenographische Bestimmungen des Elektronendichteverlaufes in Komplexionen.

Es liegt nahe, eine molekularphysikalische Klassifizierung der Komplexverbindungen an Hand der Zentralionen-Liganden-Abstände in enge und weite Komplexe einzuführen, oder eine Klassifizierung nach dem Betrag der minimalen Elektronendichte zwischen Zentralion und Liganden vorzunehmen. Praktisch sind diese Klassifizierungsmöglichkeiten nicht sehr bedeutungsvoll, da die experimentelle Ermittlung der benötigten Daten, besonders im zweiten Fall, sehr umständlich ist.

#### 4. Raumchemische Betrachtungen

In engem Zusammenhang mit den unter 3. genannten Klassifizierungsmöglichkeiten stehen diejenigen, von denen Blitz und Mitarbeiter<sup>7)</sup> bei ihren raumchemischen Betrachtungen Gebrauch gemacht haben. Sie wandten die Kopp'sche Regel der Additivität der Molvolumina auf die Koordinationsverbindungen an und fanden, daß die Molvolumina einer Reihe von Hexammin-Komplexverbindungen mit II-wertigen Zentralionen  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  ungefähr der Summe der Nullpunktstvolumina der Komponenten der Komplexverbindungen entsprechen. Bei Gültigkeit dieser Additivitätsregel sollten die Molvolumina der entsprechenden Hexamminverbindungen mit III-wertigen Zentralionen  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  ungefähr um den Betrag des zusätzlichen Anions  $\text{Cl}^-$  ( $\sim 16 \text{ cm}^3$ ) größer sein. Man findet jedoch praktisch keinen Unterschied der Molvolumina bei beiden Klassen von Verbindungen. Daraus wurde der Schluß gezogen, daß die koordinierten  $\text{NH}_3$ -Moleküle beim  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  gegenüber dem  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  eine Kontraktion erfahren. Der Name Durchdringungskomplex hat hier seinen Ursprung. 1950 wurde von Parry<sup>8)</sup> gezeigt, daß die ungefähre Übereinstimmung der Molvolumina bei Co(II)- und Co(III)-hexamminen nicht auf eine Kontraktion der  $\text{NH}_3$ -Moleküle zurückzuführen ist. Sie röhrt nach der Meinung von Parry daher, daß  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  im  $\text{CaF}_2$ -Gittertyp kristallisiert. Im Gitter sind freie Räume, in denen man pro Elementarzelle je vier zusätzliche Anionen unterbringen kann, ohne das Gitter merklich zu stören.

Damit sind die Schlüsse, die Blitz und Mitarbeiter aus der Gleichheit der Molvolumina gezogen haben, unter Umständen zu modifizieren.

#### 5. Magnetische Messungen

Die Komplexverbindungen mit Übergangsmetallionen als Zentralionen lassen sich auf Grund magnetischer Messungen in zwei Gruppen einteilen<sup>9)</sup>.

Bei Verbindungen der ersten Gruppe findet man ein effektives magnetisches Moment, das sich praktisch nach der reinen Spinformel

$$\mu_{\text{eff.}} = \sqrt{4S(S+1)}$$

<sup>5)</sup> Privatmitteilung von W. Klemm.

<sup>6)</sup> Vgl. Emeleus-Anderson: Ergebnisse u. Probleme der modernen anorg. Chemie, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1954, S. 154.

<sup>7)</sup> W. Blitz u. E. Birk, Z. anorg. allg. Chem. 134, 125 [1924]; W. Blitz, ebenda 130, 116 [1923].

<sup>8)</sup> R. W. Parry, Chem. Rev. 46, 507 [1950].

<sup>9)</sup> Vgl. a) W. Klemm: Magnetochemie, Akadem. Verlagsges., Leipzig 1936; b) P. W. Selwood: Magnetochemistry, 2. Aufl., New York 1956.

bei Gültigkeit des Prinzips der maximalen Multiplizität von Hund berechnen läßt. Sie zeigen vollen Paramagnetismus und verhalten sich magnetisch normal.

Bei den zur zweiten Gruppe gehörigen Komplexverbindungen beobachtet man reduzierten Paramagnetismus bzw. Diamagnetismus. Sie verhalten sich magnetisch anomali.

<sup>III</sup>  
Z. B. findet man für  $(\text{NH}_3)_3[\text{FeF}_6]$   $\mu_{\text{eff.}} = 5,88$  B. M. in Übereinstimmung mit dem für  $\text{Fe}^{3+}$  (5 ungepaarte Elektronen) nach der Spinformel zu erwartenden Wert von 5,92 B. M.  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  zeigt dagegen ein Moment von  $\sim 2$  B. M. entsprechend einem ungepaarten Elektron (1,73 B. M.).

#### 6. Raman- und Infrarotspektren

Untersuchungen der Raman- und Infrarotspektren von Komplexionen liefern Aussagen über den Grad der Wechselwirkung zwischen Zentralion und Liganden. Nur wenn eine hinreichend große Wechselwirkung zwischen Liganden und Zentralion des Komplexes besteht, treten charakteristische Ramanlinien bzw. Infrarotschwingungen auf. Beim  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  findet man z. B. eine charakteristische Frequenz im Infraroten, die der Co-N-Bindung zugeordnet wird, während man eine solche <sup>II</sup> beim  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  nicht beobachtet<sup>10)</sup>. Eine Einteilung der Komplexe in solche mit und ohne charakteristische Raman- bzw. Infrarotfrequenzen liegt nahe.

Neben den angeführten Tatsachen gebieten gibt es noch andere, wie z. B. das Röntgenabsorptionsverhalten, die man einer Klassifizierung zugrunde legen könnte.

#### C. Die Frage der Identität der verschiedenen Kriterien

Welches der im Abschnitt B. genannten Kriterien man einer Klassifizierung zugrunde legen wird, ist eine Frage der Zweckmäßigkeit. Vom Standpunkt des Chemikers aus gesehen empfiehlt es sich, in erster Linie die Stabilitätskonstanten heranzuziehen, vor allem deswegen, weil die Stabilitätskonstanten maßgebend dafür sind, ob die Komplexbildung sich beim präparativen und analytischen Arbeiten wesentlich bemerkbar macht. Wir halten es daher für zweckmäßig, die Komplexe nach ihren Stabilitätskonstanten als schwache bzw. starke Komplexe zu bezeichnen. Da man nicht nur an der Stabilität, sondern in manchen Fällen auch an den anderen unter B. genannten Eigenschaften der Komplexverbindungen interessiert ist, wäre es natürlich bequem, wenn alle genannten Klassifizierungsmöglichkeiten im wesentlichen zur gleichen Klasseneinteilung führen würden. Dies ist nun glücklicherweise in recht weitem Umfang der Fall. Es besteht aber keineswegs eine völlige Identität der Einteilungsschemata.

Schwache Komplexe in dem von uns definierten Sinn sind häufig auch kinetisch labil. So gelingt z. B. die Isolierung optischer Antipoden oder von Stellungsisomeren im allgemeinen nicht und die Geschwindigkeit von Austauschreaktionen ist meist vergleichsweise groß. Die Verbindungen sind häufig magnetisch normal und im Raman- und Infrarotspektrum beobachtet man keine für die Bindung zwischen Zentralion und Liganden charakteristischen Frequenzen. Starke Komplexe sind dagegen in der Regel auch kinetisch stabil. Es gelingt, optische Antipoden und Stellungsisomere zu isolieren. Man findet häufig reduzierten Paramagnetismus bzw. Diamagnetismus, Röntgenuntersuchungen ergeben oftmals geringe Abstände der Bestandteile des Komplexions, vielfach beobachtet man charak-

<sup>10)</sup> Vgl. F. Hein: Chemische Koordinationslehre, S. Hirzel Verlag, Leipzig 1950, S. 256.

teristische Raman- und Infrarot-Frequenzen. Es gibt aber Tatsachen, die sich der festgestellten weitgehenden Korrespondenz nicht einordnen lassen.

## II

So ist z. B. der  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Komplex, der anomale magnetisches Verhalten zeigt (Diamagnetismus), kinetisch in Bezug auf Austausch der Cyano-Liganden ausgesprochen labil. Das diamagnetische Hexaquo-Kobalt(III)-Ion ist in Bezug auf Liganden austausch kinetisch labil<sup>11)</sup>.

Eisen(III)-hämoglobin und Eisen(III)-häm-in-Komplexe zeigen mit radioaktivem  $\text{Fe}^{3+}$  selbst nach 2 Monaten keinen Austausch, sie sind also in unserem Sinn starke Komplexe. Man beobachtet bei diesen Verbindungen aber normales magnetisches Verhalten<sup>12)</sup>. Im Gegensatz dazu sind Eisen(II)-Tris-ortho-phenanthrolin- und Eisen(II)-Tris- $\alpha,\alpha'$ -dipyridyl-Komplexe zwar nicht ausgeprägt, aber doch merklich kinetisch labil<sup>13)</sup>, verhalten sich aber magnetisch anomale.

Ramanspektroskopische Untersuchungen ergaben in einigen Fällen, daß die Kraftkonstanten für magnetisch anomale Komplexe in derselben Größenordnung oder sogar etwas kleiner waren, wie bei magnetisch normalen Komplexen<sup>14)</sup>.

### D. Die Bedeutung des Begriffes Bindungsart

Die Begriffe Kovalenz und Elektrovalenz<sup>15)</sup> geben zusammen mit dem Mesomeriebegriff einen geeigneten Rahmen zur Beschreibung praktisch aller Bindungsfälle. Doch sind sie nicht streng alternativ und besitzen keine absolute Bedeutung, sondern sind nur auf einer bestimmten Näherungsstufe der Betrachtung sinnvoll. Diese beiden Umstände haben wir zu beachten, wenn wir die Frage der Korrespondenz des empirischen Klassifizierungsschemas mit einem theoretisch möglichen Schema erörtern wollen.

Die quantentheoretische Molekularphysik stellt alle molekularpysikalischen und damit im Prinzip auch alle chemischen Tatsachen richtig dar. Die tatsächliche Berechnung molekularer Konstanten ist streng in praktisch allen Fällen unmöglich. Man ist deshalb auf die Behandlung künstlicher Modelle angewiesen. Diese Notwendigkeit bringt nicht nur Nachteile, sondern auch den Vorteil, daß das naheliegendste Modell, das zuerst von *Heitler* und *London* untersucht worden ist, eine weitgehende Korrespondenz zu den Vorstellungen zeigt, die der Chemiker aus der Menge des empirischen Tatsachenmaterials über die Arten und Eigenschaften chemischer Bindungskräfte hergeleitet hatte. So finden z. B. die Begriffe kovalente und elektrovalente Grenzformel und auch der Begriff Mesomerie eine genaue Entsprechung in der sog. Valenzstrukturtheorie<sup>16)</sup>, die aus der *Heitler-Londonschen* Untersuchung über die  $\text{H}_2$ -Moleköl entstanden ist. Die Korrespondenz zwischen den von der Chemie ausgebildeten Begriffen und der quantentheoretischen Beschreibung von Molekölern geht aber in dem Augenblick verloren, in dem man die Genauigkeitsansprüche an das quantentheoretische Näherungsverfahren steigert und in dem man also zu einer zutreffenderen physikalischen Beschreibung forschreitet. Daraus ergibt sich, daß der Begriff Bindungsart einer bestimmten Näherungsstufe angehört und daß ihm jedenfalls dann, wenn der Zusammenhang mit der chemisch-phänomenologischen Terminologie nicht verloren gehen soll, keine erweiterte Absolutbedeutung zuerkannt werden darf.

<sup>11)</sup> J. C. Bailar: Chemistry of the Coordination Compounds, New York 1956, S. 218.

<sup>12)</sup> L. Pauling u. C. D. Coryell, Proc. nat. Acad. Sci. USA 22, 159, 210 [1936].

<sup>13)</sup> S. Ruben, M. D. Kamen, M. B. Allen u. P. Nahinsky, J. Amer. chem. Soc. 64, 2297 [1942].

<sup>14)</sup> Vgl.<sup>11)</sup> S. 213 sowie H. Lessheim u. R. Samuel, Nature [London] 135, 230 [1935].

<sup>15)</sup> Wegen dieser Nomenklatur siehe H. Hartmann: Theorie d. chem. Bindung auf quantentheoret. Grundlage, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1954.

<sup>16)</sup> Vgl. z. B. H. Hartmann: ebenda S. 154 ff.

Der zweite genannte Sachverhalt erfordert eine etwas eingehendere Betrachtung.

Die Gesamtheit der Bindungsfälle läßt sich grob in drei Gruppen einteilen und zwar in die praktisch rein elektrovalenten, die praktisch rein kovalenten und die gemischten Fälle. Im Rahmen der Valenzstruktur näherung der quantenmechanischen Bindungstheorie entsprechen den kovalenten und elektrovalenten Grenzformeln des Chemikers Zustandsfunktionen von zwei verschiedenen Typen, die wir sinngemäß den kovalenten und den elektrovalenten Typ nennen wollen. Wenn man bedenkt, daß die in der Chemie entwickelten Bindungsvorstellungen durchaus qualitativer Natur sind, erkennt man, daß die erste grobe Näherung der quantenmechanischen Bindungstheorie dem von den Chemikern entwickelten Schema entspricht. Für die erste quantentheoretische Näherung gilt aber ein fundamentales Prinzip der Quantenphysik und zwar das Variationsprinzip. Dieses Prinzip sagt aus, daß die einer Zustandsfunktion  $\psi$  zugehörige Energie bereits in erster Näherung richtig ist, wenn die Zustandsfunktion selbst nur eine solche nullter Näherung ist. Da nun die chemischen und ein großer Teil der physikalischen Eigenschaften von Molekülen im wesentlichen durch Energiegrößen bestimmt werden, gibt also eine Theorie, die mit relativ schlechten Zustandsfunktionen arbeitet, schon in erster Näherung richtige Resultate. Nach dem in Bild 1 dargestellten Schema kann man also erwarten, daß eine Theorie, die mit  $\psi_e$ -Funktionen arbeitet, nicht nur die

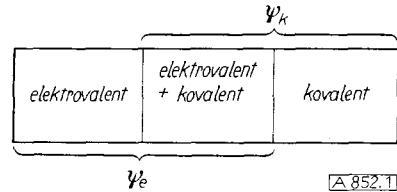


Bild 1  
Schematische Darstellung der Bindungsfälle

elektrovalenten Grenzfälle, sondern auch die gemischten Fälle noch qualitativ richtig beschreiben wird. Entsprechend gilt, daß man für die gemischten Fälle ebenso gut eine Theorie entwickeln kann, die mit kovalenten  $\psi_k$ -Funktionen arbeitet. Das bedeutet, daß in vielen Mischfällen die Frage nach dem Bindungszustand keine eindeutige Antwort gestattet, daß also die Begriffe Kovalenz und Elektrovalenz in vielen Fällen nicht streng alternativ sind.

Damit wird auch klar, daß aus dem beschriebenen Tatsachenmaterial in sehr vielen Fällen ein eindeutiger Schluß auf die Art der Bindungsverhältnisse nicht möglich ist. Dies gilt auch für die Komplexverbindungen, so daß von dem jetzt erreichten Standpunkt aus damit zu rechnen ist, daß die Eigenschaften vieler Komplexverbindungen von zwei anscheinend konträren Modellen aus qualitativ beschrieben werden können.

### E. Die beiden Modelle für Komplexe

In den letzten beiden Jahrzehnten hat sich die Meinung durchgesetzt, daß das von L. Pauling vorgeschlagene wesentlich kovalente Modell für Komplexe in der Mehrzahl der Fälle zutreffend sei. Nach L. Pauling<sup>2)</sup> sollen in typischen Komplexen zwischen dem Zentralion und den Liganden Elektronenpaarbindungen auftreten, wie das von der Wasserstoffmoleköl her bekannt ist. Nach der ursprünglichen Paulingschen Auffassung wird eine entsprechende Anzahl von Elektronen von den Liganden primär an das Zentralion übergeführt, welche mit den

an den Liganden zurückgebliebenen nun einzelnen Elektronen kovalente Bindungen bilden. Das wesentliche Verdienst *Paulings* besteht darin, daß er eingehend untersucht hat, welche Zustände bei den Zentralionen für die Aufnahme der zu überführenden Elektronen zur Verfügung stehen und in welcher Weise durch Mischung dieser Zustände (Hybridisierung) äquivalente Bindungen zu den Liganden ermöglicht werden.

Dabei hat sich z. B. herausgestellt, daß aus einem d-Zustand, einem s-Zustand sowie zwei p-Zuständen vier äquivalente Bindungszustände gebildet werden können, deren Bindungsrichtungen aber dann in einer Ebene liegen, so daß eine planare quadratische Konfiguration zu erwarten wäre. Andererseits ist eine solche Konfiguration nicht möglich, wenn z. B. ein s-Zustand und drei p-Zustände zur Verfügung stehen. In diesem Fall können aber vier äquivalente Bindungen nach den Eckpunkten eines Tetraeders gebildet werden.

Es sei dies am folgenden Beispiel erläutert:

Nach dem Prinzip der maximalen Multiplizität von Hund verteilen sich die Elektronen in einem freien  $\text{Ni}^{2+}$ -Ion (Elektronenkonfiguration  $3d^8$ ) so, wie Bild 2a zeigt. Die beiden ungepaarten

		3d	4s	4p	Zahl der ungepaarten Elektronen
a	freies	$Ni^{2+}$			2
b	$\text{[} NiA_6 \text{]}^{\text{II}}$	tetraed.- risch			$sp^3$ 2
c	$\text{[} NiA_6 \text{]}^{\text{III}}$	planar quadratisch			$dsp^2$ 0
d	freies	$Co^{3+}$			4
e	$\text{[} CoA_6 \text{]}^{\text{III}}$	oktaed.- risch			$d^2sp^3$ 0

Bild 2

## Stereochemie und magnetisches Verhalten für Ni(II)-Komplexe mit Koordinationszahl 4 und Cobalt(III)-Komplexe mit Koordinationszahl 6 nach der Paulingschen Theorie

Elektronen besitzen nach *Hund* parallele Spins, so daß das freie  $\text{Ni}^{2+}$ -Ion paramagnetisches Verhalten zeigen muß. Wenn die Elektronenverteilung und damit das magnetische Verhalten bei Komplexbildung nicht geändert werden soll, ist die Bindung von vier Liganden dann nur über den einen 4s- und die drei 4p-Zustände möglich, so daß paramagnetische  $\text{Ni}^{2+}$ -Verbindungen mit 4 Liganden jedenfalls nicht planare Konfiguration besitzen dürfen. In Bild 2b sind diese Verhältnisse für tetraedrische Konfiguration dargestellt. Rücken andererseits die Elektronen im  $\text{Ni}^{2+}$ -Ion in solcher Weise zusammen, daß vier von den 3d-Zuständen je paarweise mit Elektronen besetzt sind, was in Anbetracht des *Pauli*-Prinzips dann das Verschwinden des magnetischen Spinmomentes zur Folge haben muß, so ergibt sich die Möglichkeit zur Bindung von vier Liganden zu einem planaren Komplex, weil jetzt neben den 4s- und 4p-Zuständen der für diesen Fall benötigte freie 3d-Zustand zur Verfügung steht (Bild 2c).

Entsprechende Überlegungen (Bild 2d und e) führen zum Verständnis des diamagnetischen Verhaltens bei oktaedrischen Kobalt(III)-Komplexverbindungen.

An den Beispielen ist zu sehen, wie die *Paulingschen* Überlegungen zur Voraussage gewisser Koordinationstypen und außerdem zu Aussagen über die Verknüpfung des magnetischen Verhaltens mit dem Koordinationstyp geführt haben. Erst neuerdings sind einige Beobachtungen bekannt geworden, die sich mit den Voraussagen der *Paulingschen* Theorie nicht ohne weiteres decken.

Der Fortschritt, den die *Paulingsche Theorie* brachte, besteht neben der Erklärung des anomalen magnetischen Verhaltens vor allem auch darin, daß das Auftreten anomaler Koordinationstypen, wie der des planaren Komplexes bei Koordinationszahl 4 verständlich wird. Weitergehende quantitative theoretische Untersuchungen sind im Rahmen

der *Paulingschen* Theorie wegen der rechnerischen Kompliziertheit des quantenmechanischen Kovalenzschemas praktisch undurchführbar. So ist z. B. für kein Komplexion bisher im Rahmen der *Paulingschen* Theorie die Komplexbildungsenergie berechnet worden. Völlig aussichtslos ist die Berechnung mehrerer Energieterme für ein Komplexion, wie sie für eine Analyse der optischen Absorptionspektren notwendig wäre.

Das dem *Paulingschen* kovalenten Modell konträre elektrovalente Modell ist schon viel früher in die Theorie eingeführt und dem damaligen Stand der Molekularphysik entsprechend diskutiert worden. Aufbauend auf den Überlegungen von *Kossel*<sup>17)</sup> hat *A. Magnus*<sup>18)</sup> 1921 alle Konsequenzen untersucht, die sich aus der Vorstellung ergeben, daß zwischen den Komplexbestandteilen einfache elektrostatisch zu beschreibende Kräfte (Ion-Ion-, Ion-Dipol-, Dipol-Dipol-Kräfte) und außerdem Abstoßungskräfte wirken, die man durch Einführung geeigneter Wirkungsradien für das Zentralion und die Liganden beschreiben kann. Im Rahmen der Theorie von *Kossel* und *Magnus* läßt sich die Komplexbildungsenergie als Funktion der Ladungszahlen bzw. Dipolmomente und der Radien angeben und es lassen sich Fragen wie z. B. diejenige nach der optimalen Koordinationszahl leicht und mit gutem Erfolg behandeln. Die ursprüngliche elektrostatische Theorie konnte allerdings das anomale magnetische Verhalten vieler Komplexe und das Zustandekommen anomaler Koordinationsarten nicht erklären. Wegen dieses Umstandes ist sie nach dem Auftreten der *Paulingschen* Theorie praktisch vergessen worden, und es hat ziemlich lange gedauert, bis das elektrostatische Modell ernsthaft wieder in den Kreis der Betrachtungen gezogen worden ist.

Das elektrostatische Modell hat seit etwa einem Jahrzehnt als Grundlage einer Reihe von Arbeiten über die optischen und magnetischen Eigenschaften von Komplexverbindungen gedient. Die Erweiterungen des elementaren elektrostatischen Modells gelangen im wesentlichen mit den Hilfsmitteln der Quantentheorie.

## F. Das elektrostatische Modell

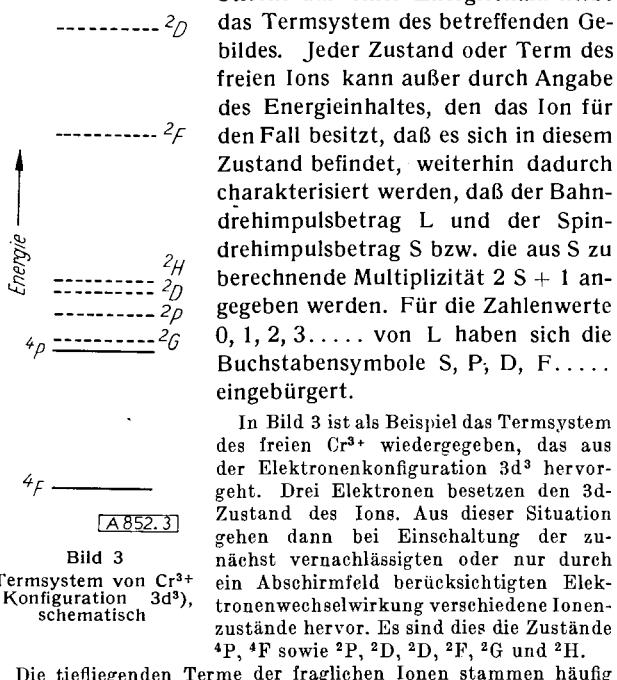
Kossel<sup>17)</sup> und Magnus<sup>18)</sup> haben bei ihren Überlegungen über Komplexionen die Komplexbestandteile als nicht durchdringbare Kugeln dargestellt und die Art ihrer Wechselwirkung durch Ladungen bzw. elektrische Dipole charakterisiert, die jeweils im Mittelpunkt der betreffenden Gebilde ruhend vorgestellt wurden. Im Gegensatz dazu betrachtet die neuere Theorie die Komplexbestandteile nicht als strukturlose Gebilde, vielmehr wird hier der Einfluß der von den jeweils übrigen Komplexbestandteilen erzeugten elektrischen Felder auf die innere Struktur eines herausgegriffenen Bestandteils in den Mittelpunkt der Betrachtung gestellt. Aus praktischen Gründen interessiert in diesem Rahmen in erster Linie, welche Veränderungen das Elektronensystem des Zentralions unter dem Einfluß des von den Liganden erzeugten Feldes erfährt. Dieses Feld nennen wir in Analogie zu dem vom Restkristall erzeugten und auf einen bestimmten Kristallbaustein wirkenden *Madelungschen Kristalfeld* der elektrostatischen Gittertheorie das elektrostatische *Komplexfeld*, oder kurz *Komplexfeld* bzw. *Ligandenfeld*.

Die Struktur des jeweiligen Elektronensystems ist für die meisten Ionen, die als Zentralionen von Komplexen fungieren können, für den Fall bekannt, daß diese Ionen frei, d. h.

<sup>17)</sup> W. Kossel, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 26, 314 [1920]; Z. Physik 7, 395 [1920]. Naturwissenschaften 7, 512 [1920].

<sup>18)</sup> 339, 360 [1919], 17, 589 [1923]; Ann. Physik 49, 229 [1916].  
 A. Magnus, Z. anorg. allg. Chem. 124, 289 [1922]; Physik. Z. 23, 241 [1922].

unbeeinflußt durch irgendwelche Wechselwirkungen mit Nachbarn, vorliegen. Außer dem Normal- oder Grundzustand der freien Ionen sind von der Analyse der Emissionspektren her im allgemeinen auch noch zahlreiche energetisch höher liegende, also angeregte, Zustände bekannt. Die übliche Darstellung der Gesamtheit dieser Zustände durch



Die tiefliegenden Terme der fraglichen Ionen stammen häufig aus derselben Elektronenkonfiguration.

Wenn das Zentralion beim Einbau in den Komplex unter den Einfluß des Komplexfeldes der Liganden gerät, wird der Bewegungszustand seiner Elektronenhülle verändert. Es sind dann entsprechende Veränderungen des Termsystems des ursprünglich freien Ions zu erwarten. Dabei treten zwei Typen von Veränderungen auf. Manche Terme des freien Ions werden lediglich verschoben, andere hingegen werden in mehrere verschiedene Terme aufgespalten. Die Veränderung der Lage des Grundterms bedeutet eine Änderung der Bindungsenergie des Komplexions über den nach der elementaren elektrostatischen Theorie erreichbaren Wert hinaus. Die Änderung des Grundterms ist zusammen mit den Änderungen der höheren Terme verantwortlich für das optische Verhalten der Komplexionen. Die Frage, ob sich beim Einschalten des Komplexfeldes Terme verschiedener Multiplizität überschneiden, so daß dann bei entsprechend starkem Komplexfeld der Grundterm des Ions im Komplex eine andere Multiplizität als der Grundterm des freien Ions hat, ist entscheidend für das magnetische Verhalten der Komplexionen. Aufgabe der Theorie muß es also offenbar sein, die durch das Ligandenfeld hervorgerufenen Veränderungen im Termsystem des freien Ions qualitativ zu erklären und einen Weg zu ihrer quantitativen Berechnung anzugeben.

Für die Lösung beider Aufgaben stehen zwei Methoden der allgemeinen Quantentheorie der Atome und Moleküle zur Verfügung. Die Aufspaltung von Termen hängt von der Art der Ursprungsterme der freien Ionen und von der Symmetrie des Ligandenfeldes ab<sup>19)</sup>. Die Anwendung der Darstellungstheorie endlicher Gruppen, die zuerst von

<sup>19)</sup> Vgl. z. B. a) *H. Hartmann: Theorie der chem. Bindung auf quantentheoret. Grundlage*, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1954, S. 346ff.; b) *H. Eyring, J. Walter u. G. E. Kimball: Quantum Chemistry*, John Wiley Verlag, New York, London 1954, S. 172ff., S. 376; c) *A. Speiser: Theorie der Gruppen endlicher Ordnung*, Springer Verlag, Berlin 1927; d) *W. Wigner: Gruppentheorie*, Vieweg, Braunschweig 1931.

*H. Bethe*<sup>20)</sup> zur Lösung quantentheoretischer Probleme herangezogen worden ist, zeigt z. B., daß die Zahl der Folgeterme, die aus einem Ursprungsterm des freien Ions entstehen, wenn das Komplexfeld oktaedrische Symmetrie besitzt, durch den Betrag des Bahndrehimpulses, also durch die Quantenzahl  $L$  der Ursprungsterme, in der Weise bestimmt ist, wie aus Tabelle 1 hervorgeht.

Term des freien Ions	S	P	D	F	G
Zahl der Spalt-Terme	1	1	2	3	4
Rasse der Spalt-Terme					
Bezeichnung					
nach Mulliken	$A_1$	$T_1$	$E, T_2$	$A_2, T_1, T_2$	$A_1, E, T_1, T_2$
nach Bethe <sup>20)</sup>	$\Gamma_1$	$\Gamma_4$	$\Gamma_3, \Gamma_5$	$\Gamma_2, \Gamma_4, \Gamma_5$	$\Gamma_1, \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_6$

Tabelle 1

Termaufspaltung im oktaedrischen Feld

(Die Terme der Rasse  $T_1$  und  $T_2$  sind bei *Tanabe* und *Sugano*<sup>20)</sup> mit  $F_1$  und  $F_2$  bezeichnet (vgl. Bild 4a-g)

Für die Berechnung der Größe der Aufspaltung bzw. der Verschiebung nichtaufgespaltener Terme steht die Störungsrechnung<sup>21)</sup> der Quantenmechanik zur Verfügung. Das formale Rüstzeug für die konsequente Ausarbeitung der elektrostatischen Komplextheorie lag also zur Zeit der ersten Untersuchungen zur Analyse von Komplexspektren schon längst fertig vor. Es ist zur Behandlung der für die magnetischen Bahnmomente wesentlichen Multiplettaufspaltung der Grundzustände auch bereits 1932 von *Schlapp* und *Penney*<sup>21)</sup> sowie 1935 von *van Vleck*<sup>22)</sup> herangezogen und mit Erfolg angewandt worden. Wenn die Komplextheorie auf der Grundlage des elektrostatischen Modells also seit 1946 wesentliche Fortschritte gemacht hat, so nicht deswegen, weil der Formalismus der Theorie erst entstanden wäre, sondern vielmehr deshalb, weil zu dem genannten Zeitpunkt erst einmal der Nachweis erbracht werden mußte, daß dem elektrostatischen Komplexmodell im Gegensatz zu der damals und auch zum Teil heute noch üblichen Auffassung ein wesentlich größerer Gültigkeitsbereich zukommt, als man unter dem Einfluß der *Paulingschen Theorie* zugeben wollte. Derartige Überlegungen und Rechnungen sind im Hinblick auf die vollständige Analyse von Absorptionsspektren von Komplexverbindungen zuerst von *Ilse* und *Hartmann*<sup>23)</sup> angestellt worden. *Van Vleck*<sup>24)</sup> hat für eine komplexchemisch unbestritten elektrostatische Verbindung, und zwar für den Chromalaun, derartige Rechnungen schon wesentlich früher angestellt und die Ergebnisse zur Erklärung eines spektroskopischen Details, nämlich des sog. Chrom-Doublets, verwendet. Er ist aber zu einer vollständigen Analyse der Chrom-Spektren und insbes. zur Anwendung der Methode auf gelöste Komplexionen, die nach der allgemeinen Meinung der Zeit nicht unbestritten elektrostatisch aufzufassen waren, nicht fortgeschritten. Eine fruchtbare Entwicklung der theoretischen Komplexspektroskopie begann deshalb tatsächlich erst im Anschluß an die zitierten Arbeiten aus dem Frankfurter Institut.

Über die Anfänge der Analyse von Komplexspektren auf der Basis des elektrostatischen Modells wurde bereits

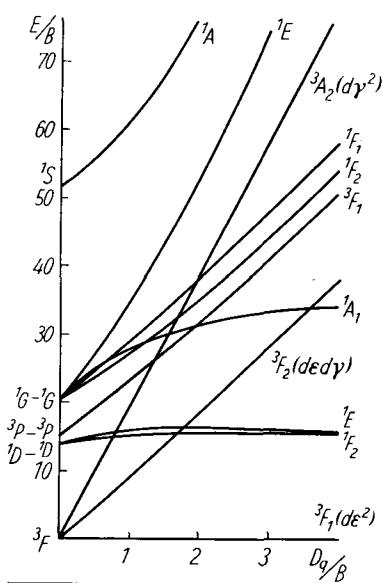
<sup>20)</sup> *H. Bethe, Ann. Physik 3, 133 [1929].*

<sup>21)</sup> *W. G. Penney u. R. Schlapp, Phys. Rev. 41, 194 [1932]; W. G. Penney, ebenda 43, 485 [1933]; vgl. auch J. H. van Vleck: Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford University Press 1952.*

<sup>22)</sup> *J. H. van Vleck, J. chem. Physics 3, 807 [1935].*

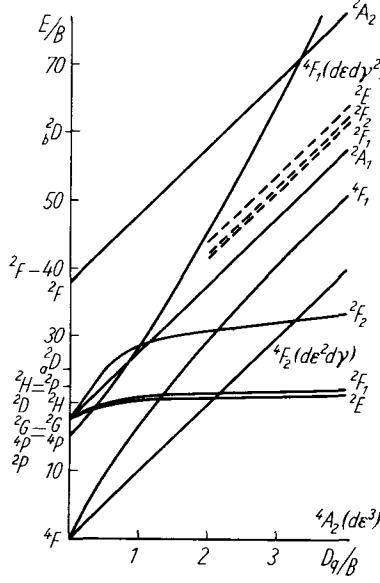
<sup>23)</sup> *F. E. Ilse u. H. Hartmann, Z. physik. Chem. 197, 239 [1951]; Z. Naturforsch. 6a, 751 [1951].*

<sup>24)</sup> *R. Finkelstein u. J. H. van Vleck, J. chem. Physics 8, 790 [1940].*

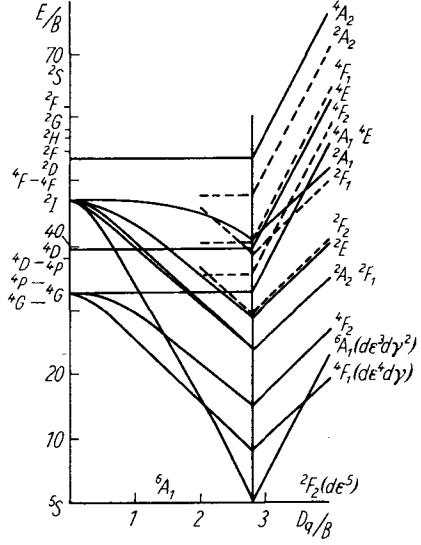


[A 852.4a]

a) Energiediagramm für  $d^2$ .

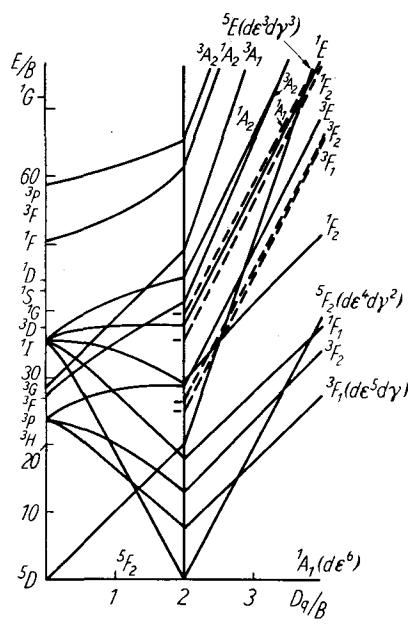


[A 852.4b]



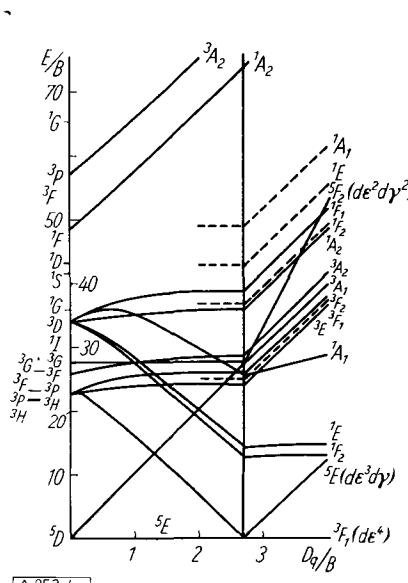
[A 852.4d]

d) Energiediagramm für  $d^5$ .



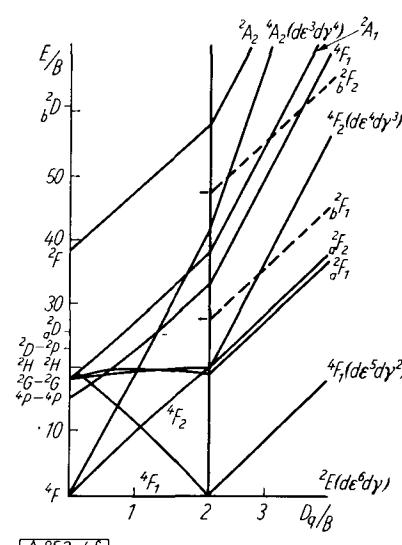
[A 852.4e]

e) Energiediagramm für  $d^6$ .



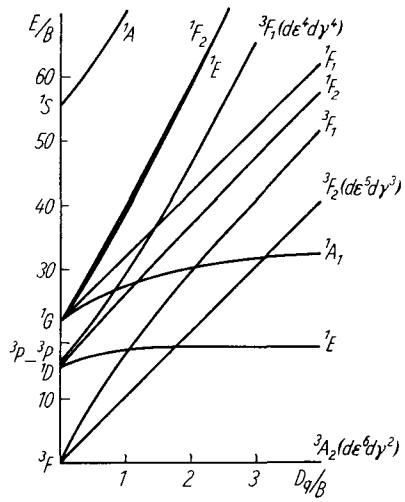
[A 852.4c]

c) Energiediagramm für  $d^7$ .



[A 852.4f]

f) Energiediagramm für  $d^8$ .



[A 852.4g]

g) Energiediagramm für  $d^8$ .

Bild 4

Termaufspaltung für oktaedrische Symmetrie als Funktion der Stärke des Ligandenfeldes nach Tanabe und Sugano.

Als Abszisse ist jeweils als Maß für die Stärke des von den Liganden erzeugten elektrostatischen Feldes die Größe  $Dq/B$  aufgetragen, wobei  $Dq$  der von Schlapp und Penney (Phys. Rev. 41, 194 [1932]; 42, 666 [1932]) definierte Kristallfeldparameter für kubisches Potential ist (vgl. a. Annu. Rev. phys. Chem. 7, 110 [1956]).

Als Ordinate ist die Energie  $E/B$  aufgetragen.  $B$  ist eine Größe, die sich in bestimmter Weise als Linearkombination von Slater-Integralen ergibt und von Racah (Physic. Rev. 63, 367 [1943]; 76, 1352 [1949]) eingeführt wurde.

Nähere Einzelheiten über die dargestellten Termschemata, bei denen links die Terme des freien Ions die aus der jeweiligen Elektronenkonfiguration  $d^2, \dots, d^8$  hervorgehen, eingezzeichnet sind, sind aus den Originalarbeiten<sup>30</sup> zu ersehen.

Mit Hilfe der in Bild 4a–g angegebenen Termschemata ist es möglich, für oktaedrische Komplexe der Übergangsmetalle mit Zentralionen die 2, 3, ..., 8 d-Elektronen besitzen, die Absorptionsspektren sowie das magnetische Verhalten in Zusammenhang mit der Stärke des Komplexfeldes zu übersehen.

berichtet<sup>25)</sup>), daher beschränken wir uns hier darauf, die seither erzielten Fortschritte kurz zu charakterisieren.

Nach unseren ersten Publikationen hat 1952 — offenbar unabhängig — Orgel<sup>26)</sup> ebenfalls die Grundzüge der erweiterten elektrostatischen Komplextheorie dargelegt. Er hat sich vorwiegend mit den absorptionsspektroskopischen und magnetischen Tatsachen beschäftigt. Durch unsere Arbeiten und die von Orgel angeregt, hat die Kopenhagener Schule von J. Bjerrum, vor allem mit Arbeiten von Ballhausen und Chr. Klixbüll Jørgensen<sup>27)</sup> wesentliche Beiträge zur Analyse von Spektren geliefert<sup>28)</sup>.

Da die Koordinationszahl 6 in der Komplexchemie besonders häufig auftritt, und da außerdem der Übergang von streng oktaedrischen Komplextypen zu solchen mit geringerer Symmetrie, wie etwa Monoacido-pentammin-Verbindungen, nur eine vergleichsweise geringe quantitative Änderung des Ligandenfeldes gegenüber dem Übergang vom freien Ion zum oktaedrischen Komplex bedeutet, ist die Kenntnis der Termsystemänderungen, die bei oktaedrischen Komplextypen auftreten, natürlich besonders wichtig. Es ist deshalb zu begrüßen, daß Tanabe und Sugano<sup>30)</sup> 1954 die Termsysteme für alle oktaedrischen Komplexe und zwar für alle Fälle berechnet haben, bei denen die

<sup>25)</sup> H. Hartmann u. H. L. Schläfer, diese Ztschr. 66, 768 [1954].

<sup>26)</sup> L. E. Orgel, J. chem. Soc. [London] 1952, 4756 u. folgende Arbeiten.

<sup>27)</sup> J. Bjerrum, C. J. Ballhausen u. Chr. K. Jørgensen, zahlreiche Arbeiten ab 1954 in Acta chem. scand. und Kgl. danske Vidensk. Selsk. mat.-fysiske Medd.

<sup>28)</sup> Dabei haben einige Autoren<sup>29)</sup> gelegentlich den Modellcharakter der Theorie nicht ganz übersehen. Wenn z. B. behauptet wird, daß die Angabe effektiver Dipolmomente für Liganden sinnlos sei, weil die Darstellung von Liganden durch Punktdipole für den immer vorliegenden Fall weiter ausgreifender Zustandsfunktionen der Realität widerspreche, so wird dabei übersehen, daß unsere theoretischen Entwicklungen keineswegs von der Auffassung ausgehen, daß die Verhältnisse in Komplexen ganz wörtlich genau dieselben seien, wie wir sie unseren Modellrechnungen zugrundelegen. Modellparameter wie Dipolmomente usw. sind bis zu einem gewissen Grad grundsätzlich unbestimmt, weil die Natur durch ein sehr vereinfachtes Modell nie ganz treu abgebildet werden kann.

<sup>29)</sup> Chr. K. Jørgensen, Reports to the X'th Solvay Council, Brüssel, 1956, 20.

<sup>30)</sup> Y. Tanabe u. S. Sugano, J. physic. Soc. [Japan] 9, 753, 766 [1954].

Configurations der Zentralionen zwischen d<sup>1</sup> und d<sup>9</sup> liegt. Die Resultate von Tanabe und Sugano sind in Bild 4a-g dargestellt. Seit dem letzten Bericht ist eine große Zahl von theoretischen und experimentellen Untersuchungen über Komplexspektren u. a. auch im Frankfurter Institut (s. Tabelle 2) angestellt worden.

Bereits van Vleck<sup>22)</sup> hat die Vermutung ausgesprochen und weiter verfolgt, daß das anomale magnetische Verhalten vieler Komplexverbindungen auch verstanden werden könnte, wenn man nicht von der Grundannahme der Paulingschen Theorie, sondern vom elektrostatischen Modell ausgeht. Howard<sup>31)</sup> hat im Hinblick auf die van Vleck'sche

<sup>III</sup> Vermutung den Fall des K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] näher untersucht. In der darauffolgenden Zeit sind jedoch diese Gedankengänge nicht wesentlich weiter verfolgt worden, bei der Diskussion des magnetischen Verhaltens der Komplexverbindungen wurde im allgemeinen stets die Paulingsche Theorie zugrundegelegt, jedoch hat W. Klemm 1936 auf die prinzipielle Bedeutung der van Vleck'schen Vorstellung für die weitere Entwicklung der Interpretation magnetischer Beobachtungen hingewiesen<sup>32)</sup>.

Wie im Rahmen der elektrostatischen Theorie das anomale magnetische Verhalten bei Komplexverbindungen verstanden werden kann, ist aus Bild 5 zu ersehen, wo nach den Rechenergebnissen von Tanabe und Sugano für den speziellen Fall des III-wertigen Kobalts der wesentliche Teil des Termsystems schematisch dargestellt ist.

Nach rechts hin ist eine Größe (Dq) aufgetragen, die die Stärke des oktaedrischen Komplexfeldes mißt. Diese Feldstärke hängt von dem Abstand Zentralion-Liganden und den Ligandenmomenten bzw. Ladungen ab. Aus dem <sup>5</sup>D-Term des freien Ions gehen zwei Terme, die mit <sup>5</sup>T<sub>2g</sub> und <sup>5</sup>E<sub>g</sub> bezeichnet sind, hervor. Außerdem sind drei Folgeterme des niedrigsten Singulettzustandes des freien Ions eingetragen. Es ist dann sofort zu sehen, daß unterhalb einer kritischen Feldstärke, die beim Überschreitungspunkt P vorliegt, der <sup>5</sup>T<sub>2g</sub>-Term Grundterm ist. Demnach sollten also beim Co<sup>3+</sup> bei

<sup>31)</sup> J. B. Howard, J. chem. Physics 3, 813 [1935].

Autoren	Zeitschrift	Inhalt der Arbeit
H. L. Schläfer	Z. physik. Chem. N.F. 3, 222 [1955]	Elektronenaffinitätspektren anorganischer Komplexverbindungen. I. Mitteilg. (Ligandenabsorption, hohe UV-Banden bei Komplexen mit den üblichen Ionen bzw. Dipol- oder Ionen-Dipolliganden).
H. L. Schläfer	ebenda 3, 263 [1955]	II. Mitteilung
H. L. Schläfer	Habilitationsschr. Frankf.-M. 1955	Spektren oktaedrischer Komplexe von Mn <sup>2+</sup> und Fe <sup>3+</sup>
H. L. Schläfer	Z. physik. Chem., N.F. 4, 116 [1955]	Quantentheoretische Untersuchung der Lichtabsorption von Mn <sup>2+</sup> und Fe <sup>3+</sup> -Aquokomplexen
H. Hartmann	ebenda 4, 376 [1955]	Diskussion der Methode des „schwachen“ und „starken“ Komplexfeldes
H. Hartmann u. H. H. Kruse	ebenda 5, 9 [1955]	Spektren von Cr <sup>3+</sup> -Komplexen niedriger Symmetrie CrX <sub>5</sub> Y, CrX <sub>4</sub> Y <sub>2</sub> (cis- und trans-)
H. Hartmann, H. L. Schläfer u. K. H. Hansen	Z. anorg. allg. Chem. 284, 153 [1956]	Spektren von Ti(III)-alkoholatokomplexen [Ti(alk) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup> alk = Methanol, Äthanol, iso-Propanol
H. L. Schläfer	Z. physik. Chem. N.F. 8, 373 [1956]	UV-Spektren von Komplexionen mit $\pi$ -Elektronensystemen als Liganden (Ligandenabsorption, $\pi$ -Elektronensystem im Felde des Zentralions)
H. Hartmann u. H. L. Schläfer	Recueil Trav. chim. Pays-Bas 75, 648 [1956]	Interkombinationsspektren von Komplexionen der Übergangsmetalle
H. Hartmann, C. Furlani u. A. Bürger	Z. physik. Chem., N. F. 9, 62 [1956]	Theorie der Spektren von V <sup>3+</sup> -Komplexen mit trigonaler Symmetrie
H. Hartmann u. C. Furlani	ebenda 9, 162 [1956]	Bandenzuordnung bei den Spektren von V <sup>3+</sup> -Komplexen
H. Hartmann, H. L. Schläfer u. K. H. Hansen	Z. anorg. allg. Chem. 289, 40 [1957]	Lichtabsorption von Dipolkomplexen des Ti <sup>3+</sup> , insbes. [Ti(CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>
C. Furlani	Z. physik. Chem., N. F. 10, 291 [1957]	Spektren magnet. normaler Ni(II)-Komplexe
H. Hartmann u. Chr. Buschbeck	ebenda 11, 120 [1957]	Spektren und magnet. Verhalten von Ru(III)-Komplexen
H. L. Schläfer	ebenda 11, 65 [1957]	Diskussion des photochemischen Verhaltens von Komplexverbindungen auf der Grundlage des elektrostatischen Modells
H. L. Schläfer u. H. Skoludek	ebenda 11, 277 [1957]	Spektren von Cr(II)-Komplexen
H. Hartmann u. H. J. Schmidt	ebenda 11, 234 [1957]	Spektren von Mo(III)-Komplexen

Tabelle 2

Zusammenstellung der Arbeiten aus dem Frankfurter Institut seit 1955

entsprechenden Liganden paramagnetische Verbindungen möglich sein, deren Moment vier ungepaarten Elektronen (4,8 Magnetone) entspricht. Tatsächlich besitzt der  $K_3[CoF_6]$ -Komplex diese Eigenschaften. Für Feldstärken jedoch, die größer als die kritische Feldstärke sind, wird der  $^1A_{1g}$ -Term Grundterm, wodurch das Komplexion im Normalzustand diamagnetische Eigenschaften erhält. Dies entspricht dem Normalfall magnetischen Verhaltens bei Komplexverbindungen des III-wertigen Kobalts.

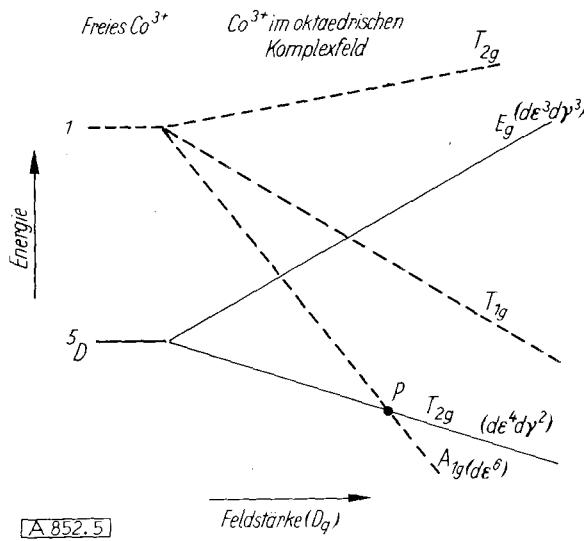


Bild 5  
Termesystem oktaedrischer Kobalt(III)-Komplexe, schematisch

Aus Bild 4a-g ist zu sehen, daß die Termüberschneidungen, wie sie beim  $Co^{3+}$  vorkommen, auch bei anderen Typen von Zentralionen vorkommen können, jedoch nicht bei allen. (Das gilt selbstverständlich hier zunächst nur für oktaedrische Komplexe.) Es ist aber wichtig, sich klar zu machen, daß der Überschneidungspunkt P bei verschiedenen Komplexionen bei verschiedenen Feldstärken liegt. Daraus folgt insbesondere, daß das magnetische Bindungskriterium keineswegs generell mit dem Stabilitätskriterium übereinstimmt. Die Feldstärke des Komplexfeldes hängt mit der Bindungsfestigkeit zusammen. Wenn also der Überschneidungspunkt bei verschiedenen Typen von Zentralionen bei ganz verschiedenen Feldstärken liegt, so braucht nicht notwendig allgemein ein magnetisch anomaler Komplex gleichzeitig ein stabiler und ein magnetisch normaler ein labiler Komplex zu sein. Bei  $Co^{3+}$ -Komplexen z. B. liegt der Überschneidungspunkt bei einer so niedrigen Feldstärke, daß eben praktisch alle  $Co^{3+}$ -Komplexe magnetisch anomale sind. Aus Bild 5 folgt im einzelnen, daß bei einer kontinuierlichen Änderung der Komplexfeldstärke, die etwa durch sukzessive Verwendung immer kleinerer Liganden verwirklicht gedacht werden kann, das magnetische Verhalten sich beim Punkt P sprunghaft ändert. Außerdem ist zu bedenken, daß in dem gesamten Gebiet vor der Überschneidung das optische Verhalten wegen des Interkombinationsverbotes im wesentlichen durch Übergänge zwischen dem Quintett-Grundterm und höheren Quintett-Termen bestimmt wird, während nach der Überschneidung die Übergänge zwischen Singulett-Grundterm und höheren Singulett-Termen wesentlich sind. Auch das optische Verhalten muß sich also — soweit es sich um die Banden handelt, die Übergängen im Termsystem des Zentralions zuzuordnen sind — am Überschneidungspunkt sprunghaft ändern. Magnetisch normale und magnetisch anomale Komplexe desselben Zentralions werden also im langwelligen Spektralgebiet völlig verschiedene Typen von Spektren aufweisen.

Am Beispiel des 111-wertigen Kobalts im oktaedrischen Feld kann man eine Erscheinung studieren, die nicht nur hier auftritt. Bei einem Ion mit 6 Außenelektronen kommen als Multiplizitäten für die Terme 1, 3 und 5 in Frage. Von diesen grundsätzlich denkbaren Multiplizitäten kommen aber beim Grundzustand nur 1 und 5 vor (vgl. Bild 4e), während aus Bild 4c folgt, daß z. B. bei dem verwandten Zentralionentyp mit vier Valenzelektronen, bei dem ebenfalls grundsätzlich die Multiplizitäten 1, 3 und 5 auftreten können, beim Grundzustand nur 3 und 5 vorkommen, während 1 nicht vorkommen darf. Man kann das gesamte magnetochemische Material über oktaedrische Komplexverbindungen der Übergangsmetalle daraufhin ansehen, welche Multiplizitäten bzw. welche Anzahlen ungepaarter Elektronen tatsächlich vorkommen. Das Resultat<sup>32)</sup> ist in Tabelle 3 zusammengefaßt. Es gibt also zu jedem nach der Theorie erlaubten Typ in der Natur mindestens einen Vertreter und es ist für keinen der Fälle, die nach der Theorie verboten sind, irgend ein Beispiel in der Natur bekannt. Man kann also von einer weitgehenden Übereinstimmung der Voraussage der Theorie mit der Erfahrung sprechen.

Konfiguration	$d^1$	$d^2$	$d^3$	$d^4$	$d^5$	$d^6$	$d^7$	$d^8$	$d^9$
Schwaches Feld	$^2T_{2g}$	$^3T_{1g}$	$^4A_{2g}$	$^5E_g$	$^6A_{1g}$	$^5T_{2g}$	$^4T_{1g}$	$^3A_{2g}$	$^2E_g$
Starkes Feld	$^2T_{2g}$	$^3T_{1g}$	$^4A_{2g}$	$^3T_{1g}$	$^2T_{2g}$	$^1A_{1g}$	$^2E_g$	$^3A_{2g}$	$^2E_g$

a)

$d^2$	Th.	$Ti^{3+}$	$d^2$	Th.	$V^{3+}$	$d^3$	Th.	$Cr^{3+}$
2	+	+	3	+	+	4	+	+
			1	—	—	2	—	—
$d^4$	Th.	$Mn^{3+}$	$Cr^{2+}$	$d^5$	Th.	$Fe^{3+}$	$Mn^{2+}$	$d^6$
5	+	+	+	6	+	+	+	5
3	+	+	+	4	—	—	—	3
1	—	—	—	2	+	+	+	1
$d^7$	Th.	$Co^{2+}$	$d^8$	Th.	$Ni^{2+}$	$d^9$	Th.	$Cu^{2+}$
4	+	+	3	+	+	2	+	+
2	+	+	1	—	—			

b)

Tabelle 3. a) Grundterme in oktaedrischen Komplexen. b) Das Vorkommen der verschiedenen Multiplizitäten bei den Grundzuständen oktaedrischer Komplexe (Th. = Theorie)

An Hand der von Tanabe und Sugano errechneten Termsysteme lassen sich natürlich nur die Verhältnisse bei oktaedrischen Verbindungen übersehen. Für den Fall des II-wertigen Nickels, bei dem die Multiplizität des Grundterms in oktaedrischen Komplexen nach Bild 3b immer 3 sein sollte (2 ungepaarte Elektronen) hat der eine von uns zusammen mit Fischer-Wasels<sup>33)</sup> zeigen können, daß bei tetragonal planarer Anordnung von vier Liganden tatsächlich ein Überschneidungspunkt auftritt, so daß somit verständlich wird, daß es planare Ni-Komplexe mit diamagnetischem Verhalten gibt. Daneben sollten allerdings im Gegensatz zu der Aussage der Paulingschen Theorie auch planare paramagnetische Nickel-Komplexe existieren.

Man hat nun versucht, die Paulingsche Theorie durch Berücksichtigung höherer Atomzustände sog. outer orbitals<sup>34)</sup> zu korrigieren. Da aber auch bei diesen Untersuchungen bisher keinerlei Berechnungen von Termenergien angestellt worden sind, die sich in

<sup>32)</sup> H. Hartmann, Z. Naturforsch. 11a, 884 [1956].

<sup>33)</sup> H. Hartmann u. H. Fischer-Wasels, Z. physik. Chem., N. F. 4, 297 [1955].

<sup>34)</sup> Huggins, J. chem. Physics 5, 527 [1937]; vgl. R. S. Nyholm, Quart. Rev. 7, Nr. 4, 377 [1953].

ihrer Sicherheit auch nur annähernd mit der elektrostatischen Theorie vergleichen ließen, kann man die Einführung der *outer orbitals* in die *Paulingsche Theorie* bisher nur als eine etwas künstliche Rettungsmaßnahme bezeichnen, während im Gegensatz dazu aus den angeführten Betrachtungen im Rahmen der elektrostatischen Theorie die Erklärung derartiger Komplextypen zwangsläufig und ohne weitere Zusatzannahmen folgt.

Da z. B. in der Reihe der dreiwertigen Ionen der Übergangsmetalle der ersten Achtzehnerperiode die Ionenradien nur unwesentlich variieren, ist im Rahmen der elementaren *Magnusschen Theorie* nicht zu verstehen, weshalb z. B. Komplexe des  $Ti^{3+}$  offensichtlich weniger stabil sind, als solche des  $Cr^{3+}$ . Daß die *Magnussche Theorie* diesen Umstand nicht erklären kann, hängt damit zusammen, daß bei ihr speziell die Zentralionen streng kugelsymmetrische Gebilde sind. Das ist nun, wie die erweiterte elektrostatische Theorie zeigt, genau genommen gar nicht der Fall. Ionen mit nicht aufgefüllter d-Schale besitzen höhere elektrische Momente und wir haben zeigen können, daß die Wechselwirkung dieser höheren Momente mit dem Ligandenfeld eine zusätzliche Stabilisierung der Komplexe über das durch die *Magnussche Theorie* bedingte Ausmaß bedeutet, wobei dieser Zusatzbetrag an Bindungsenergie dann in sehr individueller Weise von der Elektronenzahl beim Zentralion abhängt. So ist die besondere Stabilität der Chrom(III)-Komplexe verständlich. Auch das Zustandekommen anomaler Koordinationstypen, für das die *Magnussche Theorie* keine Erklärung hat, kann auf der Grundlage der elektrostatischen Theorie verstanden werden.

Auch bei der Deutung der paramagnetischen Resonanzmessungen<sup>35)</sup> schließlich hat sich gezeigt, daß die auf dem elektrostatischen Modell basierende Theorie die Erscheinungen befriedigend wiedergibt, während von der *Paulingschen Theorie* aus zunächst keine befriedigende Erklärung für diese Erscheinungen gefunden werden kann.

### G. Schlußfolgerungen

Die ausführliche Diskussion der beiden Komplexmodelle und der Theorien, die auf diesen Modellen basieren, sollte zeigen, daß eindeutige Schlüsse aus qualitativ bekannten physikalischen Eigenschaften auf die Bindungsart in sehr vielen Fällen nicht möglich sind. Es ist also insbes. nicht möglich, aus dem magnetischen Verhalten einer Komplex-

<sup>35)</sup> B. Bleany, J. physic. Chem. 57, 508 [1953]; B. Bleany u. Stevens, Rep. Progr. Physics 16, 108 [1953]; A. Abragam u. M. H. L. Pryce, Proc. Roy. Soc. [London] 206 A, 164, 173 [1953]; J. H. E. Griffith, J. Owen u. I. M. Ward, ebenda 219 A, 526 [1953]; S. A. Altschuler, J. exp. theoret. Physik (russ.) 28, (1), 38, 49 [1955].

## Zuschriften

### Über Fluoro...onium-Verbindungen<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. F. SEEL und Dipl.-Chem. O. DETMER  
Laboratorium für anorganische Chemie der T. H. Stuttgart

Tertiäre Chloride aus  $SiCl_4$ ,  $SeCl_4$ ,  $PCl_5$  einerseits und  $AlCl_3$ ,  $PtCl_4$ ,  $SbCl_5$  usw. andererseits können als Chloro...onium-Verbindungen aufgefaßt werden<sup>2)</sup>. So ist  $PCl_5 \cdot AlCl_3$  als  $PCl_4^+ \cdot AlCl_4^-$  und  $SiCl_4 \cdot SbCl_5$  als  $SiCl_3^+ \cdot SbCl_6^-$  zu betrachten (über  $PCl_4^+ \cdot PF_5^-$  vgl.<sup>3)</sup>). Den Chloro...onium-Verbindungen lassen sich Fluoro...onium-Salze gegenüberstellen, mit deren Untersuchung wir vor zwei Jahren begonnen haben<sup>4)</sup>. Es handelt sich um Verbindungen aus Schwefel-, Selen- und Tellurtetrafluorid, Thionyltetrafluorid, Chlor- und Bromtrifluorid sowie Jodheptafluorid einerseits und Bortrifluorid, Arsen- und Antimonpentafluorid (auch Schwefeltetraoxyd) andererseits. Typische Vertreter sind  $SF_3^+ \cdot BF_4^-$  (=  $SF_4 \cdot BF_3$ ),  $OSF_3^+ \cdot AsF_6^-$  (=  $OSF_4 \cdot AsF_5$ ),  $CIF_2^+ \cdot SbF_6^-$  (=  $CIF_3 \cdot SbF_5$ ),  $JF_6^+ \cdot AsF_6^-$  (=  $JF \cdot AsF_5$ ). (Die Additionsprodukte mit  $SO_3$  sind als Fluoro...onium-fluorsulfonate anzusehen). Daß es sich um salzartige Verbindungen handelt, läßt sich schon deswegen vermuten, weil die Produkte aus gasförmigen bzw. flüssigen Komponenten, so insbes. die Fluoroarsenate und Fluoantimonate, schwerflüchtig sind. In geeigneten Lösungsmitteln sind die Ver-

bindung auf die in ihr vorliegenden Bindungsverhältnisse zu schließen. Das magnetische Bindungskriterium, das in der vergangenen Entwicklung eine so große Rolle gespielt hat, ist also hinfällig und man muß sich klar machen, daß Schlüsse, die man mit Hilfe des magnetischen Kriteriums zieht, im allgemeinen nicht stichhaltig sein werden. Da aber auch die chemischen Erscheinungen im wesentlichen durch Energiegrößen bestimmt werden, und zwar im Bereich der Gleichgewichte durch Reaktions- und damit Bindungsenergien und im Bereich der Kinetik durch Aktivierungsenergien, ist auch aus dem chemischen Verhalten in Anbetracht der fundamentalen Bedeutung des Variationsprinzips (Abschnitt D) ein eindeutiger Schluß auf die Bindungsverhältnisse nicht möglich. In der Vergangenheit hatte man sich daran gewöhnt, stabile Verbindungen als kovalent und weniger stabile als elektrovalent anzusehen. Das ist aber eine durch nichts begründete Gewohnheit.

Anstatt also die Terminologie der Komplexchemie auf einer theoretischen Unterscheidung zwischen Bindungsarten aufzubauen, kann es in Anbetracht der geschilderten Umstände heute nur sinnvoll sein, an Hand einwandfreier experimentell verifizierbarer Kriterien eine Klasseneinteilung der Verbindungen vorzunehmen. Die Frage nach den Bindungsverhältnissen erfordert dann jeweils sehr eingehende Untersuchungen. Bei solchen Untersuchungen ist aber grundsätzlich das Variationsprinzip der Quantentheorie zu bedenken und im Auge zu behalten, daß jedenfalls aus mehr oder weniger qualitativen experimentellen Tatsachen ein Schluß auf die Bindungsart nicht möglich ist.

Verschieden von dieser prinzipiellen Frage ist die Frage nach einer praktischen Theorie. Hierzu können wir in Anbetracht der Entwicklung der letzten zehn Jahre feststellen, daß nach Abschnitt D jedenfalls in den im Bereich der Komplexchemie in überwiegender Zahl vorkommenden Mischfällen es sinnvoller ist, die analytisch vergleichsweise primitive erweiterte elektrostatische Theorie, die im gleichen Bereich ebenso gut oder schlecht zuständig ist wie die *Paulingsche Theorie*, in deren Rahmen schon die einfachsten Probleme analytisch nicht mehr bewältigt werden können, zu verwenden. Erst in den Fällen, in denen die elektrostatische Theorie versagt, wird man praktisch zu einer Theorie greifen müssen, bei der die Mitbeteiligung kovalenter Valenzstrukturen wesentlich berücksichtigt wird.

Ein eingegangen am 13. Dezember 1957 [A 852]

bindungen stromleitend (so z. B.  $CIF_3 \cdot SbF_5$  in flüssigem Chlortrifluorid). Die Stabilität der Fluoro...onium-fluoro...ate nimmt in der Reihenfolge Fluoborat < Fluoarsenat < Fluantomonat zu. Bei Raumtemperatur zeigen Fluoarsenate und -antimonate keinen wesentlichen Zersetzungsschub, während z. B. das Oxofluosulfonium-fluoborat vollkommen in  $OSF_4$  und  $BF_3$  gespalten ist. Besonders angenehm zu handhabende Substanzen sind die im Vakuum bei 50 bis 60 °C gut sublimierende Fluoarsenate.

Die Fluoro...onium-Salze zeigen erwartungsgemäß viele chemische Eigenschaften ihrer Komponenten. So ist die Reaktivität des Chlortrifluorids in den Verbindungen  $CIF_2^+ \cdot AsF_6^-$  und  $CIF_2^+ \cdot SbF_6^-$ , die sich mit vielen Stoffen explosionsartig oder mit Feuererscheinungen – z. B. mit KF unter Aufglühen – umsetzen, kaum gemindert. Präparativ ist bedeutsam, daß sich durch die Fluoro...onium-Salzbildung, gasförmige Fluor-Verbindungen, wie  $SF_4$ ,  $OSF_4$ ,  $SeF_4$ ,  $CIF_3$ ,  $JF$ , als beständige feste Stoffe speichern lassen. Mit Alkalifluorid kann das Kation-bildende Fluorid wieder entbunden werden ( $SF_3^+ \cdot BF_4^- + K^+ \rightarrow SF_4 + K^+ \cdot BF_4^-$ ). Da Sulfuryl-, Thionyl- und Schwefel-hexafluorid keine Fluoro...onium-Salze bilden, können Schwefeltetrafluorid und Thionyltetrafluorid von diesen mit Borfluorid abgetrennt werden. Auf Grund der Labilität des Fluors im Kation ergeben sich viele Möglichkeiten für Umsetzungen, über die später berichtet werden soll.