

# Klausur zur Vorlesung Koordinationchemie, SS 2007

## Stichworte zur Lösung

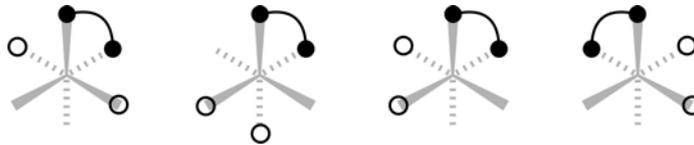
### 1. Teilklausur, 31. Mai 2007:

- 1** (a) Hexaaquacobalt(II)-Ion, Tetrachloridocobaltat(II)-Ion. (b) Der Hexaaquakomplex ist oktaedrisch, der Tetrachloridokomplex tetraedrisch gebaut. Orbitalskizze (siehe Vorlesungsskript Kapitel 4):  $\text{Co}^{\text{II}}, d^7$ , oktaedrisches Ligandenfeld:  $t_{2g}$ -Orbitale:  $\{d(yz), d(xz), d(xy)\}^5$  //  $e_g$ -Orbitale:  $\{d(z^2), d(x^2-y^2)\}^2$ .  $\text{Co}^{\text{II}}, d^7$ , tetraedrisches Ligandenfeld: e-Orbitale:  $\{d(z^2), d(x^2-y^2)\}^4$  //  $t_2$ -Orbitale:  $\{d(yz), d(xy), d(xz)\}^3$ . Die Ursache der Aufspaltung lässt sich durch das Kristallfeldmodell beschreiben (siehe Vorlesungsskript); bei gleicher M-L-Kombination gilt:  $\Delta_T = 4/9 \Delta_O \approx 1/2 \Delta_O$ . (c) Beide Anregungen sind spinerlaubt. Der Hexaaquakomplex ist zentrosymmetrisch, damit ist eine d-d-Anregung Laporte-verboten. Der Tetrachloridokomplex besitzt keine Zentrosymmetrie, damit ist die Anregung auch Laporte-erlaubt, was zu einer höheren Absorption im UV/VIS-Spektrum führt;  $10 Dq$  ist im Tetraeder geringer als im Oktaeder, daher ist weniger Energie (höhere Wellenlänge) für die Anregung erforderlich.
- 2** Tris(acetylacetonato)chrom(III),  $d^3$ ; Hexacyanidomanganat(II)-Ion,  $d^5$ ; Tris(ethyldiamin)nickel(II)-Ion,  $d^8$ ; Kalium-tris(oxalato)ferrat(III)-Trihydrat,  $d^5$ ; Tetrammin-aqua-chloridocobalt(III)-sulfat,  $d^6$ .
- 3** (a) In beiden Fällen liegen keine regulären Oktaeder vor. Aufgrund der  $d^4$ -Konfiguration ist der Orbitalsatz der Symmetrie  $e_g$  jeweils mit nur 1 Elektron besetzt. Befindet sich das ungepaarte Elektron beispielsweise im  $d(z^2)$ -Orbital, so resultiert eine stärkere Abstoßung entlang  $z$  und somit ein gestrecktes Oktaeder (vgl. Bindungsabstände) – der Komplex ist Jahn-Teller-verzerrt. Die Folge davon ist eine Absenkung der Orbitalenergie des  $d(z^2)$ -Orbitals, wobei ein System mit niedriger Symmetrie und niedrigerer Energie resultiert (vergleiche Skript, Kapitel 5, am Beispiel  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , analoge Orbitalskizze hier mit  $d^4$ -Konfiguration). (b) Im Hexaaquatitan(III)-Ion ist eine deutliche Jahn-Teller-Verzerrung nicht für den Grundzustand, sondern für den angeregten Zustand zu erwarten. Der spektroskopische Beleg dafür ergibt sich aus dem UV/Vis-Spektrum. Die einzelne breite Bande im Spektrum entspricht dem Einelektronenübergang, der in diesem Fall  $10 Dq$  entspricht. Die Bande ist allerdings aufgespalten, sie besitzt eine „Schulter“, die durch die Jahn-Teller-Verzerrung des angeregten Zustands verursacht wird. Es ergibt sich eine Bande niedriger Energie (Übergang von  $xy$  nach  $z^2$ ) und eine Bande bei höherer Energie (Übergang von  $xz$  bzw.  $yz$  nach  $z^2$ , man vergleiche die Diskussion am  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  im Kapitel 5 des Skriptes).

### 2. Teilklausur, 19. Juli 2007:

- 1** (a)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ :  $\text{NH}_3$  mittelstarker Ligand, Oxidationsstufe +III  $\rightarrow$  hinreichend große Feldaufspaltung für low-spin, wegen  $10 Dq(\text{ls}) > 10 Dq(\text{hs})$   $10 Dq$  deutlich größer als bei  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ : Oxidationsstufe +II  $\rightarrow$  kleinere Feldaufspaltung  $\rightarrow$  high-spin; bei  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  mit tetraedrischer Koordination wegen  $10 Dq(\text{tetr.}) \approx 10 Dq(\text{okt.})$  nochmals halbiert. (b) 437, 980 und 1694 nm. (c) Mit der „Spin-only“-Formel  $\mu = 2 [S(S+1)]^{1/2}$  bzw.  $\mu = [n(n+2)]^{1/2}$  ergibt sich bei den drei Komplexen wegen  $\text{ls-}d^6$  und  $\text{hs-}d^7$  0 und  $3.87 \mu_B$ . (d) LFSE:  $6 \times (-4 Dq) + 0 \times (6 Dq) = -24 Dq$ ;  $5 \times (-4 Dq) + 2 \times (6 Dq) = -8 Dq$ ;  $4 \times (-6 Dq) + 3 \times (4 Dq) = -12 Dq$ .
- 2** (a)  $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ : tetraedrisch,  $d^8$ - $\text{Ni}^{\text{II}}$ , aber Schwachfeldligand, kleine Feldaufspaltung;  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ : tetraedrisch,  $d^{10}$ - $\text{Cu}^{\text{I}}$ ,  $sp^3$ -Valenzhybridisierung;  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ : quadratisch planar wegen hinreichend hoher Feldaufspaltung des 4d-Zentralatoms  $\text{Pd}^{\text{II}}$  und  $d^8$ -

Konfiguration;  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$ : tetraedrisch;  $d^{10}\text{-Ni}^0$ ,  $sp^3$ -Valenzhybridisierung. **(b)** *fac*- und *mer*- $[\text{CrCl}_3(\text{NH}_3)_3]$ . Es sind 4 Isomere von  $[\text{CrCl}_2(\text{NH}_3)_2(\text{ox})]^+$  möglich, von denen die beiden rechten ein Enantiomerenpaar bilden:



*Anmerkung:* Das Bild gilt für beliebige Kombinationen  $[\text{MA}_2\text{B}_2(\text{Chelatligand})]$ . Eine einfache Benennung der Konfiguration ist nicht möglich. Für den speziellen Fall, dass der Chelatligand Oxalat, der offene Kreis ein Chlorido- und die freie Position ein  $\text{NH}_3$ -Ligand ist, lauten die IUPAC-Namen (von links nach rechts): *OC-6-13-*, *OC-6-22-*, *OC-6-32-A-* und *OC-6-32-C-*Diammin-dichlorido-oxalato-chrom(III).

- 3** **(a)** Drei spinerlaubte Anregungen möglich: zwei 1-e-Anregungen vom Grundzustand zu Ästen mit dem Anstieg 1 sowie eine 2-e-Anregung bei hoher Energie (Anstieg = 2). **(b)** Der 2e-Übergang ist normalerweise weniger wahrscheinlich, die Absorption sollte schwächer sein („normalerweise“, „sollte“: das „Stehlen“ von Intensität aus nahegelegenen CT-Banden kann die Regel außer Kraft setzen).