

2. Klausur zur Vorlesung Koordinationschemie, SS 2006

4. September 2006, 10:00–11:00 Uhr

Stichworte zur Lösung

- (a)** Entsprechend der spektrochemischen Reihe: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 606 nm, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 471 nm, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 308 nm. **(b)** $1/(606 \text{ nm}) = 10^7/(606 \text{ cm}) = 10^7/(606 \text{ cm} \times 83.5 \text{ cm}^{-1} \text{ kJ}^{-1}) = 198 \text{ kJ}$; etc. **(c)** Hexaaquacobalt(III), Hexaammincobalt(III), Hexacyanidocobaltat(III); hinter jedem Namen ein „-Ion“ schadet auch nicht, „Hexacyano...“ gilt diesmal auch noch. **(d)** Mit einem Ligand, der in der spektrochemischen Reihe ganz links steht (bei kleinem f_L), Fluorid ist ein sehr guter Kandidat. Orbitalskizze entsprechend $(t_{2g})^4(e_g)^2$ mit 5 α - und 1 β -Spin; mit $S = 2$ ist der Spin-only Erwartungswert für das magnetische Moment dann $2 [S(S + 1)]^{1/2} = 4.9 \mu_B$.
- (a)** Der Komplex ist D_3 -symmetrisch und damit chiral (D_3 enthält nur einfache Drehachsen, nämlich 1 C_3 und 3 C_2), es gibt ein Λ - und ein Δ -Isomer. **(b)** Der entstehende *cis*-Bis(acetylacetonato)dichloro-Komplex ist C_2 -symmetrisch und damit ebenfalls chiral, es gibt auch hier ein Λ - und ein Δ -Isomer. Stellungsisomer zu diesen beiden Enantiomeren ist der *trans*-konfigurierte Komplex. **(c)** Ursache ist der Jahn-Teller-Effekt. Mit der Elektronenkonfiguration $(t_{2g})^3(e_g)^1$ liegt die Entartung im e_g -Niveau vor, wobei erfahrungsgemäß eine starke Verzerrung resultiert (vgl. Cu^{II} und Cr^{II}).
- (a)** Bei mittlerer und niedriger Energie $(t_{2g})^6(e_g)^2 \rightarrow (t_{2g})^5(e_g)^3$, bei mittlerer Energie zum Beispiel von $xy \rightarrow z^2$ ($10 Dq +$ interelektronische Abstoßung), bei niedriger Energie zum Beispiel von $xy \rightarrow x^2 - y^2$ ($10 Dq$); bei hoher Energie: $(t_{2g})^6(e_g)^2 \rightarrow (t_{2g})^4(e_g)^4$ ($2 \times 10 Dq$). **(b)** Im d^8 -Fall ist das e_g -Niveau nur mit 2 α -Spins besetzt, es können also spinerlaubt 1 oder 2 β -Spins aus dem t_{2g} -Niveau angeregt werden. Da es sich um d-d-Übergänge handelt, ändert sich die Parität nicht und die Übergänge sind im Oktaeder Laporte-verboden.
- (a)** Es müssen 2 Chlorido-Liganden an Cobalt gebunden sein: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{NO}_3 + \text{AgCl} \downarrow$. **(b)** Tetraammin-dichlorido-cobalt(III)-chlorid. **(c)** Das Komplexkation kann als *cis*- oder *trans*-Isomer auftreten.