

# Klausur zur Vorlesung **Koordinationschemie**, SS 2006

11. Mai 2007, 12:00–13:00 Uhr (2. Wiederholungsklausur)

## Stichworte zur Lösung

- (a)** Hexafluoridocobaltat(III), Tetracyanoaurat(III), Hexacarbonylvanadium(0), Tetraammin dibromidocobalt(III), Tetrachlorido(ethylendiamin)cobaltat(II). Derzeit gilt die Benennung mit fluoro, cyano, bromo, chloro, etc. auch noch. **(b)** Da A leicht ein Wassermolekül abgibt, sollte es sich um ein Monohydrat handeln; für B gilt somit: zwei Wassermoleküle sind unmittelbar in das Zentralmetall gebunden. Der 1:1-Elektrolyt A besteht aus 1 Kation und 1 Anion; auf 1 Kation in B entfallen 2 Anionen. Durch die Reaktion mit  $\text{AgNO}_3$  wird dies bestätigt, aber auch dass A einen Bromidoliganden in der enthält. Somit ergeben sich die Formeln  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Br}(\text{Cl})(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$  für A und  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2$  für B. Es liegt ein spezieller Fall der Ionisationsisomerie, die *Hydratisomerie* vor (in A ist 1 mol Kristallwasser enthalten). **(c)** Bei den beiden oktaedrischen, also zentrosymmetrischen Komplexkationen gilt das Laporte-Verbot, beim high-spin- $d^5$ -Mangan komplex kommt das Spinverbot hinzu.
- $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{NH}_3)_3][\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{NH}_3)]$ ;  $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4]$ , beim Kation tritt *cis-trans*-Isomerie auf;  $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_3(\text{NH}_3)_3][\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{NH}_3)]$ , beim Kation tritt *mer-fac*-Isomerie auf.
- $\text{Ni}^{\text{II}}$  ist ein  $d^8$ -Zentralatom; der Starkfeldligand Cyanid verursacht eine hohe Feldaufspaltung, das  $d(x^2-y^2)$ -Orbital bleibt unbesetzt, die 8 Elektronen paaren sich in den verbleibenden 4 d-Orbitalen, es resultiert quadratisch-planare Koordination und Diamagnetismus ( $\mu = 0$ ). Orbitalaufspaltung:  $\{d^2(yz), d^2(xz)\}$ ,  $d^2(z^2)$ ,  $d^2(xy)$ ,  $d^0(x^2-y^2)$ . Der Schwachfeldligand Chlorid verursacht eine geringe Feldaufspaltung, der Komplex wird daher tetraedrisch sein; 2 ungepaarte Elektronen resultieren, Paramagnetismus entsprechend  $\mu = (4 S \{S + 1\})^{1/2}$ ; mit  $S = 1$  folgt  $\mu = 2.83$  B.M. Orbitalaufspaltung:  $\{d^2(z^2), d^2(x^2-y^2)\}$ ,  $\{d^2(xy), d^1(xz), d^1(yz)\}$  oder  $e^4, t_2^4$ .
- (a)** Der 10-Dq-Wert des Cobalt(II)-Komplexes zeigt eine geringere Feldaufspaltung an, es handelt sich also um einen high-spin- $d^7$ -Komplex. Orbitalaufspaltung:  $t_{2g}^5 e_g^2$ . Der 10-Dq-Wert des Cobalt(III)-Komplexes entspricht dagegen einer hohen Feldaufspaltung, es handelt sich also um eine  $d^6$ -low-spin-Konfiguration: Orbitalaufspaltung:  $t_{2g}^6 e_g^0$ . **(b)** Die Hexaamminmetall(II)-Komplexe unterscheiden sich in der LFSE: Ni ( $d^8$ )  $-12$  Dq, Co ( $d^7$ )  $-8$  Dq, Fe ( $d^6$ )  $-4$  Dq, Mn ( $d^5$ )  $0$  Dq. Die Stabilität der Amminkomplexe sinkt mit der LFSE.
- (a)** 37.735, 23.809, 17.699  $\text{cm}^{-1}$ . **(b)** Bande bei 565 nm: Anregung eines Elektrons (entspricht 10 Dq); Bande bei 420 nm: Anregung eines Elektrons, aber jetzt mit Beitrag zusätzlicher Elektronenabstoßung; Bande bei 265 nm: Anregung von zwei Elektronen aus  $t_{2g}$  in  $e_g$  (Energie ungefähr doppelt so groß wie 10 Dq); alle Übergänge sind dreifach entartet. **(c)**  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 6 \text{OH}^- \rightarrow [\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-} + 6 \text{H}_2\text{O}$ , Hexahydroxidochromat(III). In der spektrochemischen Reihe ist der Hydroxidoligand schwächer feldaufspaltend, daher verschiebt sich das gesamte Spektrum zu höheren Wellenlängen, also niedrigeren Energien für die drei Übergänge. **(d)** Es handelt sich um spin-erlaubte und Laporte-verbotene Übergänge, die molaren Extinktionskoeffizienten werden bei ca. 1 bis  $10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Spin- und paritätsverbotene Übergänge (zum Beispiel oktaedrische Komplexe von  $d^5$ -Ionen), zeigen noch geringere Extinktionskoeffizienten (ca. 0.001 bis  $1 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Große Extinktionen (ca.  $10^2$  bis  $10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) werden dagegen für spin- und Laporte-erlaubte CT-Übergänge beobachtet.