

Klausur zur Vorlesung **Koordinationschemie, SS 2007**

Stichworte zur Lösung

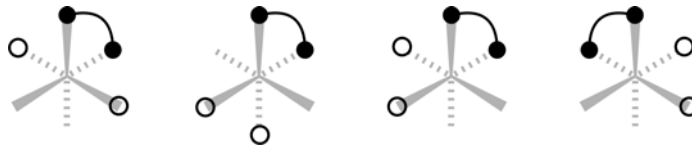
1. Teilklausur, 31. Mai 2007:

- (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.
- 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 .
- (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:

- (a)** $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$: 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: $6 \times (-4 Dq) + 0 \times (6 Dq) = -24 Dq$; $5 \times (-4 Dq) + 2 \times (6 Dq) = -8 Dq$; $4 \times (-6 Dq) + 3 \times (4 Dq) = -12 Dq$.
- (a)** $[\text{NiBr}_4]^{2-}$: tetraedrisch, d^8 - Ni^{II} , aber Schwachfeldligand, kleine Feldaufspaltung; $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$: tetraedrisch, d^{10} - Cu^{I} , sp^3 -Valenzhybridisierung; $[\text{PdCl}_4]^{2-}$: quadratisch planar wegen hinreichend hoher Feldaufspaltung des 4d-Zentralatoms Pd^{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 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).