

# Klausur zur Vorlesung **Koordinationschemie, SS 2010**

20. Juli 2010, 15:00–16:00 Uhr

## Stichpunkte zu den Lösungen

- (a)** 5 ungepaarte Elektronen = high-spin-Eisen(III), also  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ , Tris(acetylacetonato)-eisen(III); 2 ungepaarte Elektronen = high-spin-Nickel(II), das in der Regel oktaedrisch koordiniert ist, also  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , das Hexaammin-nickel(II)-Ion; 3 ungepaarte Elektronen = Chrom(III), also  $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ , das Hexacyanido-chromat(III)-Ion. **(b)**  $S = 0$  ist bei low-spin-Nickel(II) und bei Nickel(0) möglich; bei low-spin- $\text{Ni}^{\text{II}}$  konkurrieren  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$  (16 VE, quadratisch-planar) und  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$  (18 VE). Ein 20-VE-Hexacyanidokomplex mit besetzten  $e_g$ -Orbitalen wäre wegen der großen Feldaufspaltung ungünstig. Mit Nickel(0):  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{4-}$ .
- (a)** Wegen des Oxalato-Schwachfeldliganden liegt der high-spin- $d^4$ - $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Fall vor. Die Besetzung des  $e_g$ -Niveaus mit 1 Elektron lässt eine deutliche Jahn-Teller-Verzerrung erwarten. Geläufig ist dann eine Streckung des Oktaeders (zwei längere Bindungen entlang  $z$ , Orbitalabfolge:  $xz+yz$ ,  $xy$ ,  $z^2$ ,  $x^2-y^2$ ) oder eine Stauchung (zwei kürzere Bindungen entlang  $z$ , Orbitalabfolge:  $xy$ ,  $xz+yz$ ,  $x^2-y^2$ ,  $z^2$ ). **(b)** Das elektrochemische Potential zeigt Iodid als das bessere Reduktionsmittel, dessen CT-Anregung bei größeren Wellenlängen (niedrigerer Energie) beobachtet wird. Auch die d-d-Übergänge sind beim Iodido-Komplex langwellig verschoben, da der Iodidoligand in der spektrochemischen Reihe bei kleinerer Feldaufspaltung liegt. **(c)**  $[\text{Ti}^{\text{III}}\text{F}_6]^{3-}$ :  $18.871 \text{ cm}^{-1}$ ,  $[\text{Ti}^{\text{III}}\text{Cl}_6]^{3-}$ :  $13.026 \text{ cm}^{-1}$ .
- (a)** *cis*- und *trans*- $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ , *cis*- und *trans*-Tetraammindichlorido-cobalt(III)-chlorid. **(b)** *fac*- und *mer*-Triammin-trichlorido-cobalt(III). **(c)** Beim Tetrammin-Kupfer(II)-Komplex liegt eine  $d^9$ -Konfiguration vor; eine Farbe ist durch Kristallfeldübergänge im sichtbaren Bereich zu erwarten. Beim tetraedrischen  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_4]^{3-}$  ist das d-Niveau vollständig besetzt, d-d-Übergänge können nicht stattfinden.
- (a)** Durch den sukzessiven Einbau des das Ligandenfeld stärker aufspaltenden Amminliganden erfolgt eine schrittweise Bandenverschiebung zu höheren Energien (größere Wellenzahlen, kleinere Wellenlängen, hypsochrom). **(b)** Beim Pentammin-Komplex wird durch Fünffachkoordination das Feld weniger aufspalten, als es im Oktaeder-Komplex der Fall ist. (Das Oktaeder ist mit fünf stärker bindenden Amminliganden wegen des Jahn-Teller-Effektes ungünstig.) Die höhere Extinktion kommt durch den Wegfall der Zentrosymmetrie zustande, der Übergang wird Laporte-erlaubt. **(c)** Aus den ansteigenden Werten für  $\lg\beta$  ist zu erkennen, dass die Komplexstabilität durch den Einbau der Amminliganden bis zum Komplex  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  schrittweise zunimmt. Der Pentammin-Komplex ist dagegen weniger stabil als der Tetrammin-Komplex, da die Jahn-Teller-Verzerrung einen fünften stärker aufspaltenden Liganden nicht fördert. Der Pentammin-Komplex ist im Spezies-Verteilungsdiagramm nur schwach vertreten (s. Vorlesungsskript Kap. 2). Der Zusatz von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  (Pufferwirkung) wird so gewählt, dass im Bereich des Neutralpunktes kein Kupfer(II)-hydroxid ausfällt.