

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- Ni^{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 - Mn^{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 cm^{-1} , $[\text{Ti}^{\text{III}}\text{Cl}_6]^{3-}$: 13.026 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.