

## Stichpunkte zur Lösung zum Übungsblatt 2

**zu 1)**  $\lambda = 500 \text{ nm}$ ; Umrechnung:  $\lambda = 10^7 / \text{Wellenzahl}$

a) Wellenzahl =  $20000 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta_O$ )

b)  $1 \text{ kJ} = 83.5 \text{ cm}^{-1}$ , hier:  $\Delta_O = 239.5 \text{ kJ}$ .

**zu 2)**

$[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ :  $d^0$ , LFSE = 0 Dq

$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ :  $d^1$ , LFSE =  $1 \times (-4 \text{ Dq}) + 0 \times (+6 \text{ Dq}) = -4 \text{ Dq}$

$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ :  $d^2$ , LFSE =  $2 \times (-4 \text{ Dq}) + 0 \times (+6 \text{ Dq}) = -8 \text{ Dq}$

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ :  $d^3$ , LFSE =  $3 \times (-4 \text{ Dq}) + 0 \times (+6 \text{ Dq}) = -12 \text{ Dq}$

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ :  $d^5$  LFSE =  $3 \times (-4 \text{ Dq}) + 2 \times (+6 \text{ Dq}) = 0 \text{ Dq}$

(beachten: Wasser ist schwacher Ligand, es liegt der high-spin-Fall vor!)

**zu 3)**  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ :

**a)**  $\text{Ni}^{2+}$  entspricht  $d^8$ ,  $S = 1$ , alle Übergänge verlaufen mit  $\Delta S = 0$ , also spinerlaubt; Laporteverbot (Paritätsverbot): Übergänge, bei denen sich die Parität *nicht* ändert, sind verboten (trifft für nahezu alle Oktaederkomplexe mit Inversionszentrum zu); hier liegt eben ein oktaedrischer Komplex vor.

**b)** Tris(ethylen-diamin)nickel(II)-Ion

**c)** Konkret handelt es sich um folgende Banden: 900, 550 und 325 nm (würde Ihnen in der Klausur gegeben werden, z.B. Abb. des Spektrums);

**900 nm:** Übergang *eines* Elektrons bei für diesen Fall niedriger Energie (entspricht 10 Dq) Übergang:  ${}^3\text{T}_{2g} \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$  (Triplettzustände, weil  $2S+1$  mit  $S = 1$ ), dreifach entartet;

**550 nm:** Übergang *eines* Elektrons bei für diesen Fall höherer Energie ( $E > 10 \text{ Dq}$ ) Übergang:  ${}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$  (höhere Energie, weil zusätzliche Elektronenabstoßung zu überwinden ist, dreifach entartet);

**325 nm:** Übergang von zwei Elektronen bei für diesen Fall höchster Energie ( $E \gg 10 \text{ Dq}$ ) Übergang:  ${}^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$  (dreifach entartet, Orbitaldiagramme sollten skizziert werden können).

**zu 4)**  $\text{Ti}^{3+}$  ( $d^1$ ):  $2S+1$  ( $S = \frac{1}{2}$ ), also Dublett

$\text{V}^{3+}$  ( $d^2$ ):  $2S+1$  ( $S = 1$ ), also Triplett

spinerlaubt, weil  $\Delta S = 0$  (Orbitaldiagramm zeichnen); bei  $V^{3+}$ : Triplett-Triplett-Übergang.

**zu 5)**  $\Delta_O$ -Wertentnahme für  $Ti^{3+}$  aus dem Spektrum unkritisch, weil nur *ein* Elektron vorhanden ist; kritisch schon bei  $[V(H_2O)_6]^{3+}$  weil *zwei* Elektronen vorhanden; Anregung beider Elektronen könnte stattfinden; auch Problem der Elektronenabstoßung untereinander!

**zu 6)**  $Mn^{2+}$ :  $\beta = 8.91 \times 10^{13}$ ;  $Co^{3+}$ :  $\beta = 3.16 \times 10^{41}$ ;  $Cu^{2+}$ :  $\beta = 7.24 \times 10^{18}$

Je größer die Stabilitätskonstante ist, desto beständiger ist der Komplex. Der  $Co^{3+}$ -Komplex ist somit sehr stabil (auch wegen der hohen Kristallfeldstabilisierungsenergie;  $ls-d^6$ , also  $-24 Dq$ ).