

Übung in Vorbereitung auf die Klausur zur Vorlesung

Koordinationschemie (AC3)

(Übung 3)

1. Erläutern Sie den Effekt der „Jahn-Teller-Verzerrung“ im oktaedrischen Ligandenfeld (Orbitaldiagramm-Skizze). Für welche Elektronenkonfigurationen sind derartige Effekte zu erwarten?

2. Für drei Amminkomplexe des Cobalts wurden folgende Werte für die Ligandfeldaufspaltung $10 Dq$ (in cm^{-1}) ermittelt:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, 22900; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, 10200; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, 5900.

Erklären Sie ausführlich die Ursachen für die unterschiedlichen Werte!

3. Skizzieren Sie Orbitaldiagramme für die Elektronenkonfigurationen d^1 bis d^{10} für den Fall tetraedrischer Koordination. Geben Sie jeweils die Anzahl der ungepaarten Elektronen an und äußern Sie sich zum magnetischen Verhalten. Welche Fallbetrachtungen sind praktisch nur zu berücksichtigen (high-spin oder low-spin)? Geben Sie jeweils auch die LFSE (in Dq) an!

4. Für welche der folgenden Komplexe würden Sie eine „Jahn-Teller-Verzerrung“ erwarten? $[\text{CoF}_6]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ und $[\text{Mn}(\text{ox})_3]^{3-}$, begründen Sie die Antworten.

5. Erklären Sie unter Berücksichtigung der MO-Methode die energetische Lage der d-Orbitale bei der Bildung eines σ -gebundenen Komplexes wie z.B. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

6. Der Komplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ weist eine blasse Farbe auf, für $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ hingegen wird eine sehr intensiv rote Farbe beobachtet. Erklären Sie diesen Unterschied. In welcher Größenordnung erwarten Sie den molaren Extinktionskoeffizienten (ϵ in $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) im UV/Vis-Spektrum?