

Stichpunkte zur Lösung zum Übungsblatt 4

zu 1)

- a) Geometrie des Polyeders ML_n , z.B. Aufspaltung im Tetraeder nur ca. halb so groß wie im Oktaeder;
- b) Natur des Liganden? – Schwach- oder Starkfeldligand? – spektrochemische Reihe;
- c) Oxidationsstufe des Zentralatoms: hohe Oxidationsstufe bedeutet große Feldaufspaltung;
- d) Atomgewicht/Radius von M: $3d \ll 4d < 5d$.

z.B.: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	Δ/cm^{-1}	33.800
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$		35.000
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$		18.200
$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$		27.000
$[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$		32.000

zu 2)

$\text{Br}^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{ox} < \text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{CN}^- < \text{CO} < \text{NO}^+$.

zu 3)

- a) Bsp.: Oktaeder d^4 , Schwachfeldligand, z.B. acac in $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$, vier ungepaarte Elektronen: $t_{2g}^3 e_g^1$, μ berechnen mit der „spin-only“-Formel ergibt in diesem Fall $\mu = 4.90 \mu_B$ (theoretisch voraus berechnet; experimentelle Bestimmung mit der Magnetwaage → Vergleich);
- b) Bsp.: Oktaeder d^4 , Starkfeldligand, z.B. Cyanid, zwei ungepaarte Elektronen: $t_{2g}^4 e_g^0$, μ berechnen mit der „spin-only“-Formel ergibt in diesem Fall $\mu = 2.83 \mu_B$ (theoretisch voraus berechnet; experimentelle Bestimmung mit der Magnetwaage → Vergleich);
- c) Bsp.: Tetraeder d^4 , Schwachfeldligand, vier ungepaarte Elektronen: $e^2 t_2^2$, μ berechnen mit der „spin-only“-Formel ergibt in diesem Fall $\mu = 4.90 \mu_B$.

d) Der low-spin-Fall hat nur theoretischen Charakter, da experimentell bisher noch kein tetraedrischer Komplex mit ls -Konfiguration erhalten wurde: hier vier gepaarte Elektronen: $e^4 t_2^0$, μ berechnen mit der „spin-only“-Formel ergibt in diesem Fall $\mu = 0 \mu_B$.

Berechnung der LFSE:

a) $LFSE = - (3 \cdot 0.4) \Delta_O + (1 \cdot 0.6) \Delta_O = - 0.6 \Delta_O = - 6 Dq$ (weil $10 Dq = \Delta_O$);

b) $LFSE = - (4 \cdot 0.4) \Delta_O + (0 \cdot 0.6) \Delta_O = - 1.6 \Delta_O = - 16 Dq (+ P)$

(P = Spinpaarungsenergie);

c) $LFSE = - (2 \cdot 0.6) \Delta_O + (2 \cdot 0.4) \Delta_O = - 0.4 \Delta_O = - 4 Dq (\cdot 4/9 \Delta_O) = - 1.78 Dq$
(relativ zum Oktaeder);

d) $LFSE = - (4 \cdot 0.6) \Delta_O + (0 \cdot 0.4) \Delta_O = - 2.4 \Delta_O = - 24 Dq (\cdot 4/9 \Delta_O) = - 10.67 Dq$
(+ $2 P$), aber eben nur rein theoretisch, s.o.