

# Klausur zur Vorlesung **Koordinationschemie**, SS 2009

23. Juli 2009, 9:00–10:00 Uhr

## Stichpunkte zu den Lösungen

- 1** (a) Pentaamminbromidocobalt(III)-sulfat:  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Br}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ ; Pentaamminsulfatocobalt(III)-bromid:  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$ ; Tetraaquadichloridochrom(III)-chlorid-Dihydrat:  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ; Pentaaquachloridochrom(III)-chlorid-Hydrat:  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . 1. Paar: Ionisationsisomerie (Austausch eines anionischen Liganden aus der ersten Koordinationssphäre mit einem Anion aus der zweiten Koordinationssphäre). 2. Paar: Hydratationsisomerie (Hydratisomerie): Wasseraustausch zwischen erster und zweiter Koordinationssphäre. Unterscheidung: (1) durch Fällung mit äquimolarer Menge Bariumchlorid bzw. durch Fällung mit äquimolarer Menge Silbernitrat; (2) Silbernitrat fällt 1 bzw. 2 mol Silberchlorid. Tetraaquadichloridochrom(III)-Kation: cis/trans-Isomerie. (b)  $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Cr}(\text{ox})_3]$  und  $[\text{Cr}(\text{ox})_2(\text{en})][\text{Cr}(\text{ox})(\text{en})_2]$ : Koordinationsisomerie; bei den einzelnen Komplexionen: Spiegelbildisomerie (Enantiomere).
- 2**  $\text{FeF}_2$ : oktaedrisches Kristallfeld, bei  $\text{Fe}^{2+}$  liegen eine niedrige Oxidationsstufe und Fluorid als Schwachfeldligand vor, deshalb nur geringe Felddaufspaltung (10 Dq), daher werden die Banden bei kleineren Wellenzahlen (Energien) gefunden: 1431 nm ( $6990 \text{ cm}^{-1}$ ) und 938 nm ( $10660 \text{ cm}^{-1}$ );  $\text{K}_3[\text{CoF}_6]$ : hier liegt mit  $\text{Co}^{3+}$  eine höhere Oxidationsstufe vor, 10 Dq ist im Vergleich zum  $\text{FeF}_2$  größer, was aus der Bandenlage bei höheren Energien ersichtlich wird: 870 nm ( $11500 \text{ cm}^{-1}$ ) und 690 nm ( $14500 \text{ cm}^{-1}$ ). In beiden Fällen liegt jeweils eine  $hs-d^6$ -Konfiguration vor. Für einen oktaedrischen Komplex dieser Konfiguration ist nur ein Übergang  $E_g \leftarrow T_{2g}$  zu erwarten, [vgl. hierzu auch in Housecroft/Sharpe „Anorganische Chemie“ (2006), S.635]. Für den Fall des Eisens handelt es sich um Übergänge  ${}^5E_g \leftarrow {}^5T_{2g}$ . Das Auftreten der zweiten Bande ist nicht völlig geklärt, häufig wird ein „Jahn-Teller-Effekt“ für den angeregten Zustand diskutiert: die Anwesenheit des einzelnen Elektrons im  $e_g$ -Zustand verursacht eine Aufspaltung des angeregten Zustandes.
- 3** Die nach der „spin-only-Formel“ erwarteten Werte für 1 bis 5 ungepaarte Elektronen: 1: 1.73, 2: 2.83, 3: 3.87, 4: 4.90, 5: 5.92  $\mu_B$ . (a) 4.85  $\mu_B = 4$  ungepaarte Elektronen =  $hs-d^4$ , also  $\text{Cr}^{2+}$ :  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ; (b) 1.77  $\mu_B = 1$  ungepaartes Elektron =  $d^1$ , also  $\text{V}^{4+}$ , bpy ist neutral, Chlorid ist Monoanion:  $[\text{VCl}_4(\text{bpy})]$ . (c) 2.80  $\mu_B = 2$  ungepaarte Elektronen =  $d^2$ , also  $\text{V}^{3+}$ :  $\text{K}_3[\text{V}(\text{ox})_3]$ ; (d) 3.94  $\mu_B = 3$  ungepaarte Elektronen =  $d^3$ , also  $\text{Mn}^{4+}$ :  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$ .
- 4** (a) Der paramagnetische  $d^8$ -Komplex (grün) ist tetraedrisch (Orbitalschema:  $e^4 t_2^4$ , zwei ungepaarte Elektronen). Der diamagnetische  $d^8$ -Komplex (rot) ist quadratisch planar. Mögliche d-Orbitalabfolge:  $z^2, xz + yz, xy, x^2 - y^2$ . Die Felddaufspaltung im quadratisch-planaren Feld ist wesentlich größer, daher auch der Farbunterschied. Da Bromid ein Schwachfeldligand ist, sollte L eher unter den Starkfeldliganden zu finden sein, beispielsweise ein Phosphan. Dieser Ligand muss ein recht starker  $\pi$ -Akzeptor sein, um die quadratisch-planare Felddaufspaltung zu ermöglichen. Im Tetraeder (grüner Komplex) ist keine Isomerie möglich, wohl aber im zweiten Fall der quadratisch-planaren Verbindung eine cis/trans-Isomerie. (b)  $\text{MnF}_2$ :  $hs-d^5$ -Konfiguration, reguläres Oktaeder;  $\text{CrF}_2$ :  $hs-d^4$ -Konfiguration, deutlich verzerrtes (gestauchtes) Oktaeder. d-Orbitalabfolge:  $xy, xz + yz, x^2 - y^2, z^2$