

Klausur zur Vorlesung **Koordinationschemie**, SS 2008

17. Juli 2008, 9:15–10:15 Uhr

Stichworte zur Lösung

- (a)** Es werden die optischen Isomere Δ - und Λ -[Co(en)₃]²⁺ erhalten, das Δ - und Λ -Tris(ethylendiamin)cobalt(II)-Ion. **(b)** Wie bei (a), zusätzlich ein *fac*- und ein *mer*-Isomer. **(c)** Das Aminoalkoholat ist wegen des Ersatzes einer σ -bindenden Aminofunktion gegen die π -Base Alkoxid schwächer feldaufspaltend als en. Cr^{III} hat d³-Konfiguration. Bei der Besetzung der drei t_{2g}-Orbitale mit drei Elektronen ergibt sich die LFSE zu -12 Dq. Über die „spin-only-Formel“ errechnet sich ein magnetisches Moment von 3.87 μ_B .
- (a)** Der Chloridoligand weist einen größeren trans-Effekt als der Ammin-Ligand auf. So gelingt die Synthese ausgehend vom [PtCl₄]²⁻ in zwei Schritten durch Reaktion mit Ammoniak zum Cisplatin. Die Synthese des trans-Isomers gelingt ausgehend von [Pt(NH₃)₄]²⁺. Wegen der stärkeren Pt-N- im Vergleich zur Pt-Cl-Bindung ist die Umsetzung mit HCl (nicht Chloridionen allein!) nötig, um durch die Bildung von Ammonium genügend thermodynamische Triebkraft zu erreichen. **(b)** Bei gleicher Oxidationsstufe steigt in dieser Reihe der Betrag der LFSE an: Mn²⁺ (0 Dq), Fe²⁺ (-4 Dq), Co²⁺ (-8 Dq), Ni²⁺ (-12 Dq); Komplexe mit höherer Feldaufspaltung als der jeweilige Aquakomplex werden daher in dieser Reihenfolge stabiler. Für Cu²⁺ ergibt sich eine LFSE von -6 Dq, das heißt, dessen Komplexe sollten an Stabilität verlieren, was jedoch durch Jahn-Teller-Verzerrung überkompensiert wird. Für Zn²⁺ ergibt sich wieder LFSE = 0 Dq.
- (a)** Die drei Elektronenübergänge sind: ein Einelektronenübergang entsprechend 10 Dq ohne zusätzliche Elektronenabstoßung; ein Einelektronenübergang bei höherer Energie mit Beitrag aus zusätzlicher Elektronenabstoßung; ein Zweielektronenübergang bei ca. doppelt so hoher Energie wie der 10-Dq-Übergang, jedoch mit geringerer Intensität aufgrund einer verminderten Übergangswahrscheinlichkeit. **(b)** Mit der Substitution durch en wird ein Ligand eingeführt, der sich in der spektrochemischen Reihe weiter rechts befindet, also bei höherer Feldaufspaltung. Das gesamte Spektrum ist daher in Richtung kleinerer Wellenlängen, also höherer Energien (größeres 10 Dq), verschoben.
- (a)** Der Starkfeldligand CN⁻ führt zu einem diamagnetischen, quadratisch-planaren low-spin-Komplex mit unbesetztem d(x²-y²)-Orbital. Mit dem Schwachfeldliganden Cl⁻ wird die Spinpaarungsenergie nicht überwunden, es bildet sich ein paramagnetischer, tetraedrischer high-spin-Komplex. **(b)** Wegen der nur kleinen Abweichung von idealer O_h-Symmetrie kann das übliche t_{2g}/e_g-Aufspaltungsmuster verwendet werden, das für d⁸ zu (t_{2g})⁶(e_g)² führt (Nachweis über Messung der magnetischen Suszeptibilität). **(c)** Tetracarbonylnickel(0), d¹⁰, tetraedrisch; Tetra(thiocyanato- κN)nickelat(II), d⁸, kein Starkfeldligand, tetraedrisch; Tetracyanonickelat(0), d¹⁰, tetraedrisch; Pentacarbonylisen(0), d⁸, trigonalbipyramidal; Kaliumtetrafluoridonickelat(II) ist im Festkörper nicht tetraedrisch aufgebaut, sondern oktaedrisch. Gemäß der Formulierung als K₂[NiF₂F_{4/2}] handelt es sich um NiF₆-Oktaeder, wobei die Hälfte der Fluorido-Liganden jeweils zwei NiF₆-Oktaeder zu einer Schichtstruktur mit eckenverknüpften Oktaedern verbrücken.