

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** FeF_2 : oktaedrisches Kristallfeld, bei Fe^{2+} liegen eine niedrige Oxidationsstufe und Fluorid als Schwachfeldligand vor, deshalb nur geringe Feldaufspaltung (10 Dq), daher werden die Banden bei kleineren Wellenzahlen (Energien) gefunden: 1431 nm (6990 cm^{-1}) und 938 nm (10660 cm^{-1}); $\text{K}_3[\text{CoF}_6]$: hier liegt mit Co^{3+} eine höhere Oxidationsstufe vor, 10 Dq ist im Vergleich zum FeF_2 größer, was aus der Bandenlage bei höheren Energien ersichtlich wird: 870 nm (11500 cm^{-1}) und 690 nm (14500 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 μ_B . (a) $4.85 \mu_B = 4$ ungepaarte Elektronen = $hs-d^4$, also Cr^{2+} : $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$; (b) $1.77 \mu_B = 1$ ungepaartes Elektron = d^1 , also V^{4+} , bpy ist neutral, Chlorid ist Monoanion: $[\text{VCl}_4(\text{bpy})]$. (c) $2.80 \mu_B = 2$ ungepaarte Elektronen = d^2 , also V^{3+} : $\text{K}_3[\text{V}(\text{ox})_3]$; (d) $3.94 \mu_B = 3$ ungepaarte Elektronen = d^3 , also 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 Feldaufspaltung 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 π -Akzeptor sein, um die quadratisch-planare Feldaufspaltung zu ermöglichen. Im Tetraeder (grüner Komplex) ist keine Isomerie möglich, wohl aber im zweiten Fall der quadratisch-planaren Verbindung eine cis/trans-Isomerie. **(b)** MnF_2 : $hs-d^5$ -Konfiguration, reguläres Oktaeder; CrF_2 : $hs-d^4$ -Konfiguration, deutlich verzerrtes (gestauchtes) Oktaeder. d-Orbitalabfolge: $xy, xz + yz, x^2 - y^2, z^2$