

1. Klausur zur Vorlesung **Koordinationschemie**, SS 2012

2. August 2012, 9:30–11:00 Uhr

Stichworte zur Lösung

- 1** (a) $[\text{VCl}_x(\text{phen})]$ ($\mu_{\text{eff}} = 1.77 \mu_{\text{B}}$): spin-only-Wert für 1 ungepaarten Spin: $1.73 \mu_{\text{B}}$, also d^1 -Konfiguration mit V^{IV} : $[\text{VCl}_4(\text{phen})]$, Tetrachlorido(phenanthrolin)vanadium(IV). (b) Eine breite Bande für $e_g \leftarrow t_{2g} = 10 \text{ Dq}$, da bei d^1 keine weiteren Wechselwirkungen mit anderen Elektronen zu berücksichtigen sind. (Eine deutliche Schulter hatten wir einer Jahn-Teller-Verzerrung des angeregten Zustands zugeordnet; das brauchten Sie hier nicht anmerken.) Grundterm von Ti^{3+} : mit $S = 1/2$ ist $2S+1=2$, $M_L = m_l = 2$ („ D^4 “), also 2D . (c) Δ_o : $\text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3$, die einen Ausschnitt aus der spektrochemischen Reihe bilden, in der π -Basen (Cl , F , $[\text{H}_2\text{O}]$) das Kristallfeld weniger aufspalten. Da die Anregungen Laporte-verboden sind, werden nur kleine Extinktionen beobachtet. (d) Wegen der hohen Lewis-Acidität des Zentralatoms würde das hypothetische Komplex-Ion $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ in wässriger Lösung zu $[\text{V}(\text{O})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ deprotoniert.
- 2** (a) $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{en})_2]^+$: *trans*, Δ -*cis* und Λ -*cis*. Die Komplexe liegen im $1s$ -Zustand vor, $\text{CFSE}_{\text{okt}}(1s-d^6) = -24 \text{ Dq}$. (b) $\text{K}_x[\text{Cr}(\text{ox})_3]$ ($\mu_{\text{eff}} = 3.92 \mu_{\text{B}}$): spin-only-Wert für 3 ungepaarte Spins: $3.87 \mu_{\text{B}}$, also d^3 - Cr^{III} , $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{ox})_3]$, Kalium-tris(oxalato)chromat(III) als Δ - und Λ -Enantiomer. (c) Das stark basische Amid-Anion in $[\text{Co}(\text{NH}_2)\text{I}(\text{NH}_3)_4]\text{NH}_2$ würde in wässriger Lösung zu NH_3 protoniert.
- 3** (a) $[\text{Be}^{\text{II}}(\text{acac})_2]$ ist eine Komplexverbindung, die zwei normale und zwei koordinative Bindungen enthält (vgl. $[\text{AlCl}_4]^-$ im Vorlesungsskript). Der Aufbau ist tetraedrisch, da in der Valenzschale nur ein s - und drei p -Orbitale zur Verfügung stehen (sp^3 -Hybridisierung). (b) *fac*- und *mer*- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NO}_2-\kappa\text{N})_3(\text{NH}_3)_3]$. Silbernitratlösung fällt das Chlorid-Gegenion nur bei einem Isomer als AgCl . (c) $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{dmg})_2]$ ist ein quadratisch-planarer d^8 -low-spin-Komplex, da der Dimethylglyoximato-Ligand ein ausreichend hohes f_L hat; $d(x^2-y^2)$ bleibt unbesetzt, es resultiert Diamagnetismus.
- 4** (a) O_h : xy, xz, yz, z^2, x^2-y^2 . D_{4h} : xz, yz, z^2, xy, x^2-y^2 . Die xy -Komponenten werden energetisch stark angehoben, da in dieser Richtung die d -Orbitale stärker mit den Liganden wechselwirken. (b) Tetrachloridocobaltat(II)-Ion. $\text{CFSE} = -12 \text{ Dq}$. Auf das Oktaeder bezogen ($\Delta_t = 4/9 \Delta_o$) ergibt sich -5.33 Dq . (c) Beim high-spin- d^7 -Ion liegt keine elektronische Entartung vor, es ist also keine Verzerrung zu erwarten. (d) Mit den gerundeten Werten für xz und yz (-5 Dq), z^2 (-4 Dq) und xy (2 Dq) sowie x^2-y^2 (12 Dq) ergibt sich die CFSE zu -10 Dq . (e) Auch das planare Komplexion wäre unverzerrt, da keine Entartung bei den halbbesetzten Orbitalen vorliegt.

Zusatzaufgabe: Aus der Rechnung ergab sich, dass sich hier für das quadratisch-planare Feld eine fast doppelt so große CFSE ergeben würde (im Vergleich zum Tetraeder). Da sich aber die vier großen, negativ geladenen Chloridoliganden in der planaren Anordnung mehr abstoßen würden, ist das Tetraeder in der Summe günstiger.