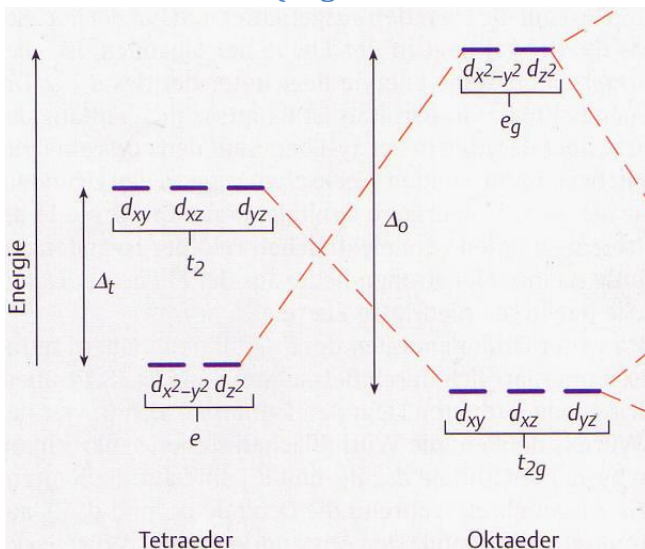


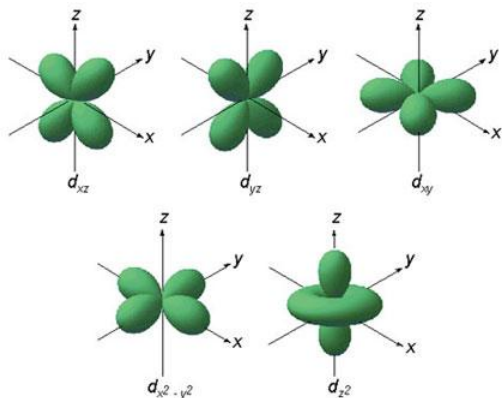
Anorganik II: Fragenkatalog: Teil II

1) Welche Übergangsmetallionen können in einem tetraedrischen/oktaedrischen Ligandenfeld sowohl high-spin als auch low-spin Verbindungen bilden? (Begründen Sie Ihre Antwort).



Die fünf Orbitale (eines oktaedrischen oder tetraedrischen Komplexes, siehe Abbildung links) können nach der Hund'schen Regel mit Elektronen befüllt werden. Mit den ersten drei Elektronen beim oktaedrischen Ligandenfeld werden die drei t_{2g} -Orbitale jeweils einzeln besetzt. Geht es nun um die Besetzung eines Orbitals mit einem vierten Elektron so kann dies in ein energetisch höheres e_g -Orbital (High-Spin-Komplex), oder, unter Aufbringung der Spinpaarungsenergie in ein t_{2g} -Orbital (Low-Spin-Komplex). Auch bei der Besetzung mit 5,6 oder 7 Elektronen gibt es jeweils zwei Möglichkeiten. Im oktaedrischen Ligandenfeld können sowohl High-Spin als auch Low-Spin-Komplexe also für alle Zentralatome mit einer d-Elektronenanzahl von 4-7 theoretisch vorkommen.

Bei tetraedrischen Komplexen gibt es zwei Möglichkeiten zur Besetzung bei 3,4,5 und 6 Elektronen. Allerdings ist bei tetraedrischen Komplexen zu beachten, dass, wie aus der Abbildung ersichtlich ist, die Ligandenfeldstabilisierungsenergie und damit die Tendenz Low-Spin-Komplexe auszubilden, niedriger ist als bei oktaedrischen.



2) Welche d-Orbitale gehen im oktaedrischen Ligandenfeld bevorzugt π -Bindungen ein und welche σ -Bindungen.

Wie man in der Abbildung links sehen kann, liegen zwei Orbitale (z^2 und x^2-y^2) auf den Achsen und somit im oktaedrischen Ligandenfeld zu den Liganden gewendet. Diese Orbitale gehen die σ -Bindungen mit den Liganden ein, Elektronendichte kann direkt in diese Orbitale gespendet werden. Die übrigen drei Orbitale liegen zwischen den Achsen und können somit gut π -Wechselwirkungen eingehen.

3) Was versteht man unter dem Chelateffekt? Welche Schwierigkeiten ergeben sich bei der üblichen „Definition“ dieses Effektes? Geben sie einige Beispiele an.

Experimentelle Befunde zeigen, dass wenn vergleichbare einzähnige und mehrzähnige Liganden (gleiche Donoratome in ähnlicher chemischer Umgebung) miteinander um ein Metallatom konkurrieren, die mehrzähligen Liganden die entsprechenden Positionen am Metallatom (wenn sterisch möglich) besetzen und die einzähligen verdrängen. Voraussetzung ist, dass das (oder die) von mehrzähligen Liganden mit dem Metallatom gebildete Ringsystem(e) nicht zu sehr gespannt ist. Grund hierfür ist die Erhöhung der Entropie: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \rightarrow$ Entropie ΔS steigt, dadurch wird die freie Enthalpie kleiner \rightarrow spontaner Prozess. Warum steigt die Entropie? Mehr Teilchen werden freigesetzt. Allgemeines Beispiel: $[M(H_2O)_6]^{n+} + 3 (en) \rightarrow [M(en)_3]^{n+} + 6 H_2O$

4 Teilchen

7 Teilchen

Konkrete Beispiele:

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 6 \text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 6 \text{H}_2\text{O}$ // hier bleibt die Entropie ungefähr gleich, da die Teilchanzahl nicht zunimmt.

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + 3 \text{acacH} \rightarrow [\text{Cr}(\text{acac})_3]^{3+} + 6 \text{NH}_3$ // Teilchenzahl ändert sich → Chelatligand verdrängt einzähnigen Ligand von den Koordinationsstellen am Zentralatom.

4) Geben Sie jeweils die Oxidationszahlen des Zentralatoms in folgenden Komplexen an: $[\text{CoF}_6]^{3-}$, $[\text{V}(\text{CO})_6]$, $[\text{CoBr}_2(\text{NH}_3)_4]^+$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{CoCl}_4(\text{en})]^{2-}$ und benennen Sie die Verbindungen mit systematischem Namen.

$[\text{CoF}_6]^{3-}$: Hexafluoro-cobaltat(III), OZ: +III, weil jedes Fluorid: -1 hat

$[\text{V}(\text{CO})_6]$: Hexacarbonylvanadium, OZ: 0, weil CO ein neutraler Ligand ist

$[\text{CoBr}_2(\text{NH}_3)_4]^+$: Dibromo-tetraammincobalt(III), OZ: +III, weil Bromid je -1 hat und NH_3 neutral ist.

$[\text{CoCl}_4]^{2-}$: Tetrachlorocobaltat(II), OZ: +II, weil Chlorid: -1 hat

$[\text{Pt}(\text{CN})_4]^-$: Tetracyanidoplatinat(III), OZ: +III, weil CN^- jeweils -1 hat

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$: Tetracarbonylnickel, OZ: 0, weil CO neutral ist

$[\text{CoCl}_4(\text{en})]^{2-}$: Tetrachloro-Ethylendiamin-cobaltat(II), OZ: +II weil Cl^- = -1 hat und (en) neutral ist.

5) Geben Sie für folgende Liganden an über welche Atome sie an Metallzentren gebunden sein können und welche Koordinationsmöglichkeiten bestehen (z.B. einzähnig, verbrückend, usw.): Ethylendiamin, CO, $[\text{NCS}]^-$.

Ethylendiamin: $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, koordiniert mit den beiden einsamen Elektronenpaaren der Stickstoffatome an das Zentralatom (σ -Donor-Bindung). Zweizähniger Ligand.

Carbonyl: CO kann mit dem C-Atom (einsames Elektronenpaar) eine σ -Donor-Bindung aufbauen und auch eine π -Akzeptor-Bindung mit den π^* -Orbitalen am C-Atom eingehen (Rückbindung, siehe Ausarbeitung Teil III), CO ist außerdem ein verbrückender Ligand

$[\text{NCS}]^-$: Isothiocyanato, ist über den Stickstoff an das Metallatom gebunden, kann jedoch auch als Thiocyanato mit dem Schwefel koordinieren. Verbrückend.

6) Kupfer wird zu den „edlen Metallen“ gezählt. Was versteht man darunter? In konzentrierter Ammoniaklösung verhält sich das Metall jedoch deutlich „unedler“. Wie kann diese Beobachtung begründet werden?

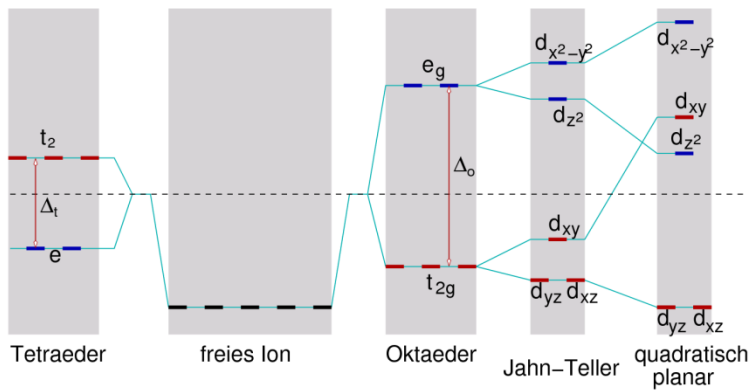
Edle Metalle stehen per Definition in der elektrochemischen Spannungsreihe über der Wasserstoffstandardelektrode (höheres Standardpotential). $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ ist mit 0,35V ein edles Metall, allerdings nicht so edel wie z.B.: Gold oder Platin (> 1 V).

In konzentrierter Ammoniaklösung bildet sich ein Tetraammin-Komplex, der das Standardpotential ins negative rutschen lässt und somit die Oxidation von Kupfer ermöglicht.

$\text{Cu} + 4 \text{NH}_3 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+} + 2 \text{e}^-$

7) Der Komplex $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ist quadratisch-planar aufgebaut, wohingegen $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ tetraedrische Struktur aufweist. Geben Sie eine Erklärung für den Strukturunterschied. Geben Sie an, wie viele ungepaarte Elektronen jeder dieser Komplexe aufweist, geben Sie daraus das erwartende magnetische Moment an (qualitativ) und charakterisieren Sie jeweils die magnetischen Eigenschaften. Skizzieren Sie jeweils ein Aufspaltungsschema der d-Orbitale für beide Komplexe.

Nickel(II) hat d^8 -Elektronenkonfiguration. Wie man in 1) sehen kann sind im tetraedrischen Ligandenfeld, wenn man die Elektronen in die Orbitale füllt, in zwei der drei t_2 -Orbitale ungepaarte Elektronen: der Komplex ist also paramagnetisch.



Im quadratisch-planaren Komplex sieht die Aufspaltung (wie in der Abbildung erkennbar) anders aus, die acht Elektronen können so in die Orbitale gefüllt werden, dass kein Elektron ungepaart ist (x^2-y^2 bleibt unbesetzt, alle anderen voll besetzt): Der Komplex ist diamagnetisch.

Cyanid ist ein starker Ligand, steht in der spektrochemischen Reihe ganz rechts und

daher kann die sterisch ungünstigere quadratisch-planare Anordnung durch die höhere Ligandenfeldstabilisierungsenergie kompensiert werden, was beim Chlorid nicht der Fall ist (er geht die sterisch günstiger tetraedrische Struktur ein).

Metallatome mit d^8 -Elektronenkonfiguration gehen gerne quadratisch-planare Komplexe ein, da durch eine Jahn-Teller-Verzerrung ins Unendliche der x^2-y^2 eines oktaedrischen Komplexes genau die Struktur eines quadratisch-planaren Komplexes vorliegt.

Paramagnetismus: ungepaarte Elektronen müssen vorhanden sein → Sie magnetisieren sich in einem externen Magnetfeld so, dass sich das Magnetfeld in ihrem Innern verstärkt, jedoch nur so lange das äußere Magnetfeld existiert. Die Magnetisierung ist dem äußeren Magnetfeld gleichgerichtet.

Diamagnetismus: Magnetisierung ist dem äußeren Magnetfeld entgegengerichtet (keine ungepaarten Elektronen)

8) Die Hexaamin Komplexe von Co(II) und Co(III) haben unterschiedliche magnetische Eigenschaften. Die 10Dq-Wert sind 10 020 cm^{-1} für Co(II) und 22 545 cm^{-1} für Co(III). Geben Sie die d-Konfigurationen für beide Ionen an und benennen Sie die elektronischen Zustände beider Komplexverbindungen.

$\text{Co}^{2+} = d^7$ -Elektronenkonfiguration: oktaedrischer Low-Spin-Komplex (1 ungepaartes Elektron) und oktaedrischer High-Spin-Komplex (3 ungepaarte Elektronen) sind beide paramagnetisch.

$\text{Co}^{3+} = d^6$ -Elektronenkonfiguration: Low-Spin-Komplex ist diamagnetisch (nur t_{2g} -Orbitale besetzt), High-Spin-Komplex hat 4 ungepaarte Elektronen.

Die Ligandenfeldstabilisierungsenergie steigt nicht nur mit stärkeren Liganden (die das Feld weiter aufspalten) sondern auch mit der Oxidationsstufe des Metalls (außerdem, Übergangsmetalle der 4ten Periode bilden auch leichter Low-Spin-Komplexe als die der 3ten Periode). Die Reihe der Zentralatome lautet: $\text{Mn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{V}^{2+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Cr}^{3+} < \text{V}^{3+} < \text{Co}^{3+} < \text{Mn}^{4+} < \text{Pd}^{4+} < \text{Pt}^{4+}$
Cobalt(III) bildet also einen d^6 -Low-Spin-Komplex und hat damit einen deutlich höheren Wert für $10Dq = \text{LFSE} = \Delta_{\text{Oct}}$.

9) $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ist paramagnetisch während $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ diamagnetisch ist. Was können Sie dank dieser magnetischen Eigenschaften über die Struktur der Komplexe sagen?

Beide Zentralatome haben d^8 -Elektronenkonfiguration, der paramagnetische Komplex ist also tetraedrisch und der diamagnetische Komplex ist quadratisch-planar. Wie bereits in 7) erläutert ist der quadratisch-planare Komplex immer vorhanden wenn die LFSE reicht. In diesem Fall ist die erhöhte LFSE nicht durch einen stärkeren Liganden sondern durch das Zentralatom bedingt (siehe Reihe der Metallatome 8))

10) Wie liegen Mn^{2+} und Co^{2+} -Ionen in neutraler wässriger Lösung vor? Geben Sie Namen und Struktur beider Komplexverbindungen an. Die Farben der Lösungen sind farblos für Mangan und blassrosa für Cobalt. Erklären Sie diese Beobachtungen mittels Auswahlregeln.

Mn^{2+} : $d^5 \rightarrow [Mn(H_2O)_6]^{2+}$ liegt als High-Spin-Komplex vor. Hexaaquamangan(II) – farblos
 Co^{2+} : $d^7 \rightarrow [Co(H_2O)_6]^{2+}$ liegt vermutlich auch als High-Spin-Komplex vor. Hexaaquacobalt(II) – rosa
 Beide Komplexe sind oktaedrisch, also trifft das Laporte-Verbot beide. Dieses kann jedoch durch Schwingungen die die Symmetrie kurzzeitig ausschalten umgangen werden (deswegen ist der Cobalt-Komplex farbig). Beim Mangan-Komplex kommt jedoch außerdem noch das Spin-Verbot zum tragen, da jedes der 5 d-Orbitale mit einem Elektron besetzt ist und ein angeregtes Elektron seinen Spin umkehren müsste um in ein e_g -Orbital zu kommen.

11) Wodurch lassen sich die Unterschiede der UV-Vis-Spektren wässriger Lösungen verschiedener Metallionen erklären?

Die Energiedifferenzen zwischen den aufgespaltenen d-Orbitalen, etwa den t_{2g} - und e_g -Orbitalen beim Oktaeder (t_2 - und e-Niveaus beim Tetraeder), liegen im Bereich der Energie des sichtbaren Lichts. Als Ursache der Absorption und Farbigkeit sind vor allem die Metall-lokaliserten $d \rightarrow d$ -Elektronenübergänge von Bedeutung, diese entsprechen genau der Energie von $10Dq = LFSE$. Da verschieden Zentralatome das Feld verschieden stark aufspalten ist für jeden wässrigen Komplex auch das Spektrum unterschiedlich. (Nicht zu vergessen das Spin- und Laporte-Verbot)

12) Was versteht man unter der spektrochemischen Reihe und wie lässt sich diese erklären?

Die spektrochemische Reihe ist ein Begriff aus der Ligandenfeldtheorie. Sie ordnet die Liganden nach ihrer Fähigkeit die d-Orbitale des Zentralatoms energetisch aufzuspalten.

Geben Sie diese Reihe für einige Liganden an und zeichnen Sie zur Erklärung die Aufspaltung der d-Terme entsprechend der Ligandenfeldtheorie für den oktaedrischen und tetraedrischen Fall auf.

Aufspaltung siehe Frage 1)

Spektrochemische Reihe: $I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < ox^{2-} < H_2O < NCS^- < py < NH_3 < en < CN^- < CO$

Welchen Zusammenhang hat diese Reihe mit den Redoxpotentialen eines Metallions mit verschiedenen Liganden?

Je geringer die d-Orbitale aufgespalten werden, desto leichter kann das Zentralatom oxidierend wirken und umgekehrt. Erhöhung der Ligandenfeldstabilisierungsenergie (durch stärkere Liganden) kann eine Oxidation des Metalls erleichtern.

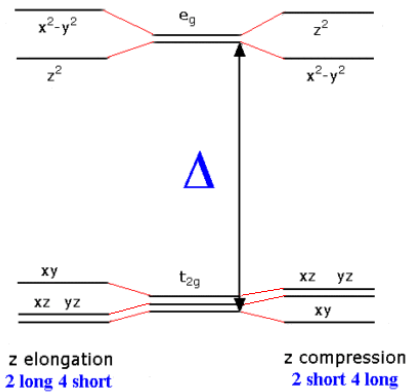
13) Was versteht man unter Spin-Crossover und wie kann man ihn beeinflussen? Was versteht man unter dem LIESST-Effekt?

Spin-Crossover: Bei manchen Komplexen kann das Spingleichgewicht (High-Spin-Zustand mit vielen ungepaarten Elektronen oder Low-Spin-Zustand mit wenigen oder keinen ungepaarten Elektronen) durch äußere Stimuli wie Temperatur, Druck, Licht oder durch ein Magnetfeld beeinflussen. Das Phänomen kann gut bei d^4 bis d^7 -Elektronenkonfigurationen der Übergangsmetalle der dritten Periode beobachtet werden (Oktaeder).

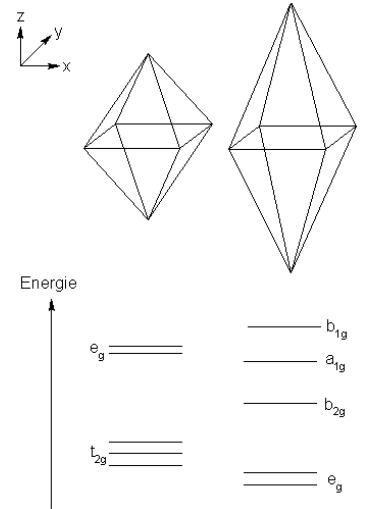
LIESST-Effekt (= Light-Induced Excited Spin-State Trapping): Spin-Crossover mit Licht als Anregungsquelle: Ein Eisen-Low-Spin-Komplex kann mit grünem Licht in einen Triplett-Zustand angeregt werden, nach zwei Intersystem-Crossings (Anregung mit Spin-Umkehr) erhält man den High-Spin-Komplex. Dieser kann mit rotem Licht wiederum zurück in den Low-Spin-Zustand gebracht werden.

14) Was versteht man unter dem Jahn Teller Effekt, geben Sie ein typisches Beispiel einer Verbindung mit starkem Jahn Teller Effekt und skizzieren Sie ein entsprechendes UV-Vis Spektrum.

Das Jahn-Teller-Theorem erklärt die Verzerrung in der Geometrie des Ligandenfelds einiger oktaedrischer Komplexverbindungen entlang einer Raumachse. Das Theorem besagt, jedes nicht-lineare Molekülsystem ist in einem entarteten elektronischen Zustand instabil und spaltet den entarteten Zustand durch Erniedrigung der Symmetrie auf. Insbesondere Komplexe mit schwachen Ligandenfeldern zeigen sich anfällig für Jahn-Teller-Verzerrung, sodass man im



starken Ligandenfeld nur bei oktaedrischen d^7 -Low-Spin-Komplexen eine starke Jahn-Teller-Verzerrung beobachten kann. Zwei der Liganden nehmen durch eine Verzerrung einen größeren oder kleineren Abstand zum Zentralatom ein, als die Liganden in der Äquatorialebene der Komplexverbindung. Die Verzerrung erweist sich bei den betroffenen Komplexen als energetisch günstig, da die besetzten Molekülorbitale energetisch abgesenkt und die unbesetzten Molekülorbitale energetisch angehoben werden → Energiegewinn. Durch die Aufspaltung geht die Entartung verloren.



Dadurch ergeben sich augenscheinlich viel mehr Elektronenübergänge, was sich natürlich im UV/Vis-Spektrum bemerkbar macht indem es mehr Linien gibt.

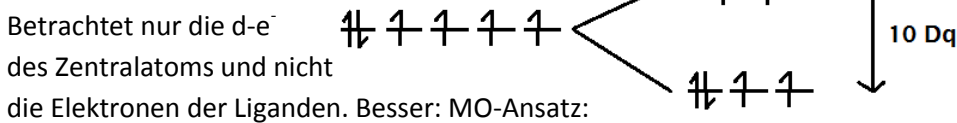
15) Beschreiben Sie die Elektronenkonfigurationen und die Energiezustände eines oktaedrischen Komplexes (zum Beispiel $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$) mittels Kristallfeld-, Ligandenfeld- und Molekülorbitalansatz in qualitativer Weise.

d^6 -Elektronenkonfiguration. $H_2O =$ neutraler Ligand. $6 e^- + 6 * 2 e^- = 18 e^-$

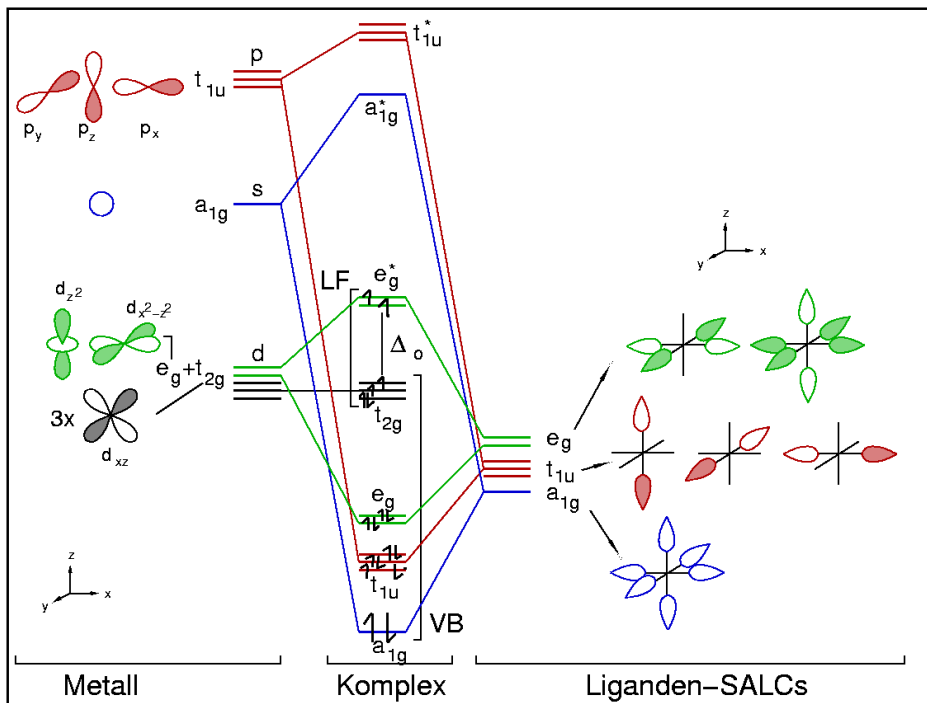


sp^3d^2 -hybridisiert, es handelt sich um einen paramagnetischen d^6 -High-Spin-Komplex.

Ligandenfeld/Kristallfeld:



Betrachtet nur die $d-e^-$ des Zentralatoms und nicht die Elektronen der Liganden. Besser: MO-Ansatz:



16) Warum ist der Komplex $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Br}_2$ stabiler als der entsprechende Hexaquo-Komplex? Geben Sie den systematischen Namen des Komplexes $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Br}_2$ an.

Chelateffekt: Ethylendiamin ist ein Chelatligand (Zähnigkeit = 2) und kann aus entropischen Gründen stabilere Komplexe bilden als einzähnige Liganden.

Systematischer Name: tris-Ethylendiamin-chrom(II)-dibromid

17) Welchen systematischen Namen hat der Komplex $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Br}_2$ und welche Oxidationsstufe des Zentralmetall? Wie wird er aus dem Hexaqua-Komplex hergestellt? Ist der Aqua- oder der Ammino-Komplexe stabiler? Begründen Sie Ihre Meinung.

Siehe Frage 16) OZ: +II

18) Zwei Komplexverbindungen A und B haben die gleiche Zusammensetzung: $\text{CoBr}_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_3$. Bei Zugabe eines Trocknungsmittels wird von Verbindung A 1 mol Wasser abgegeben, von Verbindung B keines. Bei Reaktion mit AgNO_3 , fällt bei Verbindung A 1 mol AgBr aus, bei Verbindung B dagegen 2 mol AgBr . Elektrische Leitfähigkeitsmessungen zeigen dass A ist ein 1:1-Elektrolyte ist, B dagegen ein 1:2-Elektrolyt. Geben Sie Struktur und Namen von A und B an. Welche Art von Isomerie liegt vor?

Bei A wird Wasser abgegeben, das bedeutet, dass eines der zwei Wasser nicht als Ligand sondern als Kristallwasser gebunden ist. Außerdem muss ein Bromid als Gegenion vorhanden sein.

Bei B sind beide Wassermoleküle als Liganden gebunden und beide Bromidionen als Gegenionen. (Als Ligand gebundenes Wasser ist so fest gebunden, dass es durch Trocknungsmittel nicht entfernt werden kann.)

Verbindung A: $[\text{CoBrCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$: Bromo-chloro-aquo-triammin-cobalt(III)-bromid-hydrat

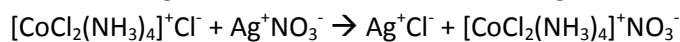
Verbindung B: $[\text{CoCl}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_3]\text{Br}_2$: Chloro-Diaquo-triammin-cobalt(III)-dibromid

Es liegt Hydratisomerie vor, es handelt sich bei beiden Komplexen um oktaedrische Komplexe.

19) Ein Komplex der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ löst sich in Wasser. Mit einem Überschuss an AgNO_3 fällt 1 Moläquivalent AgCl aus. Um welche Koordinationsverbindung des Kobalts handelt es sich? Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Fällung sowie den systematischen Namen und die Oxidationsstufe des Metalls im Komplex an. Welche Isomere erwarten Sie für den Komplex?

Es handelt sich um $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$: Dichloro-tetraammin-cobalt(III)-chlorid

Denn das Gegenion Chlorid kann durch Fällung entfernt werden:



Oxidationsstufe des Kobalts: +III

Isomere: Ionisierungsisomer: $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3] \cdot \text{NH}_3$

20) Was versteht man unter Ionisationsisomerie und unter Koordinationsisomerie? Geben Sie je ein Beispiel.

Ionisationsisomerie: Ein Ion, das als Gegenion an den Komplex gebunden ist kann einen Liganden ersetzen der dann wiederum an der Stelle des anderen als Gegenion wirkt. Siehe 19)

Koordinationsisomerie: Zwei Komplexe die selbst zueinander das Gegenion sind können Liganden austauschen: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{NCS})_6] \leftrightarrow [\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{NCS})_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$

21) Erklären Sie das Laporte-Verbot und das Spin-Verbot

Spin-Verbot: Während eines Übergangs darf sich der Gesamtspin, bzw. die Multiplizität nicht ändern
Singulett → Singulett (erlaubt)

Singulett → Triplett (verboten)

Dadurch sind High-Spin- d^5 -Komplexe farblos.

Laporte-Verbot: Ist der Komplex zentrosymmetrisch (z.B.: Oktaeder, nicht jedoch Tetraeder) so muss sich die Parität ändern, dies ist bei s- und d-Orbitalen nicht der Fall (gerade Parität). Eine Anregung durch Licht ist nur erlaubt, wenn sich die Parität ändert, wenn ein Elektron also zum Beispiel aus einem p- in ein d-Orbital angeregt wird. Kristallfeldübergänge, bei denen Elektronen aus einem d- in ein d-Orbital angeregt werden, sind also in oktaedrischen und anderen zentrosymmetrischen Komplexen verboten, in tetraedrischen und anderen nicht-zentrosymmetrischen Komplexen hingegen erlaubt. Jedoch kann das Laporte-Verbot durch Molekülschwingungen umgangen werden, da durch starke Schwingungen die Symmetrie kurzzeitig verloren geht und Anregung möglich ist.

22) Benennen Sie systematisch folgende Komplexe mit systematischem Namen:

[CoCl₄]⁻ und [CuCl₄]²⁻. Geben Sie darüber hinaus die Oxidationsstufe der Metallzentren in diesen beiden Komplexen an.

[CoCl₄]⁻: tetrachloro-cobaltat(III): OZ: +III

[CuCl₄]²⁻: tetrachloro-cuprat(II): OZ: +II

23) Erklären Sie folgenden Sachverhalt: [CoCl₄]⁻ ist regulär tetraedrisch aber der Komplex [CuCl₄]²⁻ ist abgeflacht tetraedrisch.

Jahn-Teller-Verzerrung:

Co(III) hat 6 d-Elektronen und bildet mit Cl⁻ als Ligand einen tetraedrischen High-Spin-Komplex.

Cu(II) hat 9 d-Elektronen, das bedeutet, dass nur außer in einem Orbital (das einfach besetzt ist) alle anderen Orbitale zweifach besetzt sind. Mit einer Stauchung der Geometrie des Komplexes kann nun ein Energiegewinn erfolgen, indem ein doppelt besetztes Orbital energetisch abgesenkt wird und das einfach besetzte energetisch angehoben wird. Beim Cobaltkomplex hat dies keinen Sinn, da alle drei t_2 -Orbitale entartet sind und die Erhöhung der Energie eines Orbitals nur zur Folge hätte, dass ein anderes ebenfalls nur einfach besetztes Orbital abgesenkt würde.

24) Erklären Sie warum ein elektronischer Übergang für den High Spin Komplex [Mn(OH₂)₆]²⁺ verboten ist, während dieser Übergang in High Spin [Co(OH₂)₆]²⁺ erlaubt ist.

Mn²⁺ hat d^5 -Elektronenkonfiguration, wenn er im High-Spin-Zustand vorliegt tritt das Spin-Verbot in Kraft (so wie bei diesem Beispiel) → der Komplex ist farblos, da d → d-Übergänge verboten sind.

Co²⁺ hat hingegen d^7 -Elektronenkonfiguration: Im High-Spin-Zustand können 2 Elektronen aus den t_{2g} -Niveaus in die e_g -Niveaus angeregt werden.

25) Erklären Sie bitte den Unterschied zwischen Kepert- und VSEPR-Modell.

Das Kepert-Modell in der Lage die Struktur des Metallkomplexes richtig vorherzusagen, unabhängig vom Zentralatom. Es werden die abstoßenden Kräfte der Liganden auf einer Kugeloberfläche betrachtet. Die Liganden werden auf einer Kugelsphäre so angeordnet, dass die Abstoßung untereinander minimiert wird. Beim VSEPR-Modell werden nur die einsamen Elektronenpaare beachtet (und eben nicht, Ligand-Ligand-Wechselwirkungen)

26) Erklären Sie den Begriff μ_{eff} . Der experimentell ermittelte Wert von μ_{eff} für [Cr(en)₃]Br₂ ist 4,75 μ_B bei Raumtemperatur. Leiten Sie daraus ab, ob der Komplex in low-spin oder high-spin Konfiguration vorliegt.

μ_{eff} = magnetisches Moment = $[m \cdot (n+2)]^{1/2}$ wobei m = Anzahl ungepaarter Elektronen ist. Bei einem Low-Spin-Komplex bei dem alle Orbitale doppelt besetzt sind müsste also 0 sein. $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Br}_2$ enthält Chrom in der Oxidationsstufe +2.

Das theoretische magnetische Moment für den High-Spin-Komplex ist also: $[4 \cdot (2+2)]^{1/2} = 4$

Für den Low-Spin-Komplex: $[2 \cdot (2+2)]^{1/2} = 2.83$. Der Komplex liegt also im High-Spin-Zustand vor.

27) Die Werte der molaren Extinktionskoeffizienten der intensivsten Banden im UV/Vis-Spektrum von $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ und $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ unterscheiden sich etwa um den Faktor 100. Erklären Sie diese Beobachtung und geben Sie an, welcher der beiden Komplexe den größeren Extinktionskoeffizienten aufweist. Berechnen Sie die Kristallfeldaufspaltungsenergie für beide Komplexe (in 10 Dq).

In beiden Fällen liegt Kobalt als Co^{2+} vor. Im oktaedrischen Komplex kommt das Laporte-Verbot zum Tragen und der Komplex ist leicht farbig (wegen der Schwingungen). In einem tetraedrischen Komplex gilt dieses Verbot allerdings nicht, somit bezieht sich der um Faktor 100 größere Wert auf $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. Kristallfeldaufspaltung. Siehe 7) beim Tetraeder ist die Aufspaltung zu den t_2 -Orbitalen 4 Dq und die zu den e-Orbitalen -6 Dq, beim Oktaeder umgekehrt.

28) Wieviele Elektronen liefert ein PPh_3 -Ligand? Wird die 18 Elektronen Regel bei der Verbindung $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)$ befolgt? Erklären Sie mittels spektrochemischer Reihe inwiefern dies zu erwarten war.

$(\text{P}(\text{Ph})_3)$ liefert 2 Elektronen, da der Phosphor ein einsames Elektronenpaar besitzt, das er in einer σ -Donor-Bindung an das Zentralatom spenden kann.

$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)$: Fe^0 hat $8 e^- + 4 \cdot 2 e^-$ von den Carbonylliganden + $2 e^-$ von $\text{PPh}_3 = 18 e^-$

Dies ist mit nur 5 Liganden möglich weil die vier Carbonylliganden aufgrund ihrer π -Akzeptor-Rückbindung Elektronendichte am Metallatom benötigen. Deswegen ist das Eisenatom in einer niedrigen Oxidationsstufe (0) und nicht wie in den meisten anderen Eisenkomplexen als Fe^{2+} oder Fe^{3+} . Außerdem sind Carbonylliganden sehr harte Liganden, die eine hohe Feldaufspaltung bewirken.

29) Die Spinpaarungsenergie P für das Fe^{2+} -Ion beträgt etwa 210 kJ/mol. Die Δ_o -Werte für $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ sind etwa 120 bzw. 390 kJ/mol. Handelt es sich um High- oder Low-Spin Komplexe? Zeichnen Sie die d-Orbitalaufspaltungsdiagramme für beide. Erklären Sie die Begriffe „Spinpaarungsenergie“ und „ Δ_o -Werte“.

Bei dem Aquakomplex kann die Ligandenfeldstabilisierungsenergie die Spinpaarungsenergie nicht aufwiegen und ein High-Spin-Komplex entsteht, Cyanid hingegen spaltet das Feld so stark auf, dass der Energiegewinn größer ist als der Verlust an Energie durch Spinpaarung \rightarrow Ein Low-Spin-Komplex entsteht.

30) Erklären Sie die Voraussetzungen bzw. Hintergründe für beide Ihnen bekannten Elektronenabzählregeln. Erklären Sie wie viele Elektronen ein Chlor-, ein Methyl- und ein Carbonyl-Ligand für beide Arten der Regelanwendung liefert.

Regel I: Dative Bindungen werden betrachtet, das Metallatom gibt keine Elektronen her. In diesem Fall wird das Chlor als Chloridanion Cl^- betrachtet, das 2 Elektronen spendet, das Methyl als Carbanion CH_3^- das ebenfalls 2 Elektronen hergibt und der Carbonyl-Ligand hat ein einsames Elektronenpaar am C-Atom das auch als σ -Donor Elektronen spendet.

Regel II: Kovalente Bindungen werden betrachtet: Das Metallatom gibt ein Elektron zur Bindung bei und der Ligand das andere: Chlor- und Methyl-Liganden: je 1 Elektron, der Carbonylligand jedoch hat ein einsames Elektronenpaar und gibt weiterhin 2 Elektronen an das Zentralatom ab.