

# Modul Anorganische Chemie – 242. Koordinationschemie – Prof. C. Janiak

## Übungsbogen 3 – Kristallfeld-Theorie

**Aufgabe 1:** Schätzen Sie die Größe der Oktaeder-Kristall/Ligandenfeldaufspaltung für die folgenden Komplexe nach  $\Delta_O = f \times g$  ab:

$$[\text{CrCl}_2(\text{CN})_4]^{3-} \quad [\text{CrCl}_6]^{3-} : 0,78 \times 17400 \text{ cm}^{-1} = 13572 \text{ cm}^{-1} \quad [\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-} : 1,7 \times 17400 \text{ cm}^{-1} = 29580 \text{ cm}^{-1}$$

$$[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3] \quad \Delta_O = \frac{2}{6} \Delta_O(\text{Co}) + \frac{4}{6} \Delta_O(\text{Cl}) = 24244 \text{ cm}^{-1} \approx 24200 \text{ cm}^{-1}$$

$$[\text{Cr}(\text{NCS})_3(\text{en})\text{H}_2\text{O}]$$

$$[\text{Mn}(\text{SCN})_2(\text{bipy})_2]$$

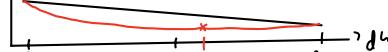
Tabelle.  $f$ - und  $g$ -Werte von ausgewählten Liganden und Metallionen.

Ligand	$f$	Ligand	$f$	Metallion $g$ [cm $^{-1}$ ]	Metallion $g$ [cm $^{-1}$ ]
6 Br $^-$	0.72	6 NCS $^-$	1.02	V $^{2+}$	12 000
6 SCN $^-$	0.73	6 py	1.23	Mn $^{2+}$	8 000
6 Cl $^-$	0.78	6 NH $_3$	1.25	Co $^{2+}$	9 300
6 F $^-$	0.9	3 en	1.28	Ni $^{2+}$	8 700
6 H $_2$ O	1.00	3 bipy	1.33	Ru $^{2+}$	20 000
		6 CN $^-$	1.7	Cr $^{3+}$	17 400
				Fe $^{3+}$	14 000
				Co $^{3+}$	18 200
				Rh $^{3+}$	27 000
				Ir $^{3+}$	32 000
				Mn $^{4+}$	23 000
				Pt $^{4+}$	36 000

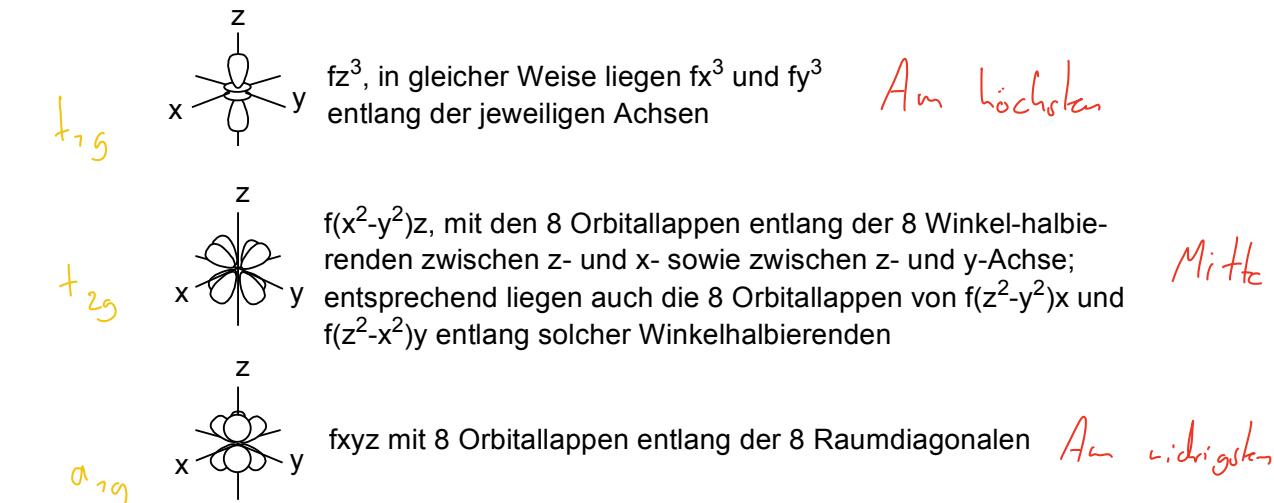
**Aufgabe 2:** Leiten Sie die Kristallfeldaufspaltung für eine trigonale Bipyramide als Koordinationspolyeder her.

**Aufgabe 3:** Wie stellt sich die Kristallfeldaufspaltung beim Würfel als Koordinationspolyeder dar?

**Aufgabe 4:** Skizzieren Sie den erwarteten Kurvenverlauf für die Radien von zweiwertigen 3d-Metallionen mit low-spin Konfiguration.



**Aufgabe 5:** Leiten Sie die Aufspaltung der f-Orbitale im oktaedrischen Kristallfeld her. (Für eine Abbildung aller sieben f-Orbitale siehe C. Becker, J. Chem. Ed. 1964, 41, 358.)



**Aufgabe 6:** Zeigen Sie, dass man für ein  $D_{3h}$ -symmetrisches MnF<sub>3</sub>-Molekül eine Jahn-Teller-Verzerrung erwarten sollte.

$d^4$

$\overset{\text{III}}{\text{d}} \overset{\text{II}}{\text{d}}$   
Schwache Ligand  $\rightarrow$  hs

**Aufgabe 7:** Man kennt bei Chrom(II)-Komplexen mit Halogenido-, O- und O/N-Donorliganden stabile quadratisch-planare Komplexe. Erklären Sie das Zustandekommen dieses Koordinationspolyeders für Cr(II).

$d^8$  aber hs

CF

trig. Bipyrr

trig.-planar

E

$$\begin{array}{c} -z^2 \\ x^2-y^2 \quad -xy \\ x^2 \quad -y^2 \end{array}$$

$$\begin{array}{c} x^2-y^2 \quad -xy \\ +x^2 \quad +y^2 \\ +z^2 \end{array}$$

$$\begin{array}{c} x^2-y^2 \quad xy \\ \text{oder} \quad - \quad + \end{array}$$

||  
J.T. - Vierzerrung

- d<sup>4</sup> - Sdwedre Lig.  $\rightarrow$  geringes  $\Delta_o$   
-  $x^2-y^2$

eg  $\begin{array}{c} + \\ | \\ + \end{array}$   $\Rightarrow$  J.T.

t<sub>2g</sub> + + +

O<sub>u</sub>

+ xy  
+ x<sup>2</sup> + y<sup>2</sup>  
+ z<sup>2</sup>

Quadrat