

# 1. Klausur zur Vorlesung Koordinationschemie, SS 2013

1. August 2013, 9:00–10:30 Uhr

## Stichworte zur Lösung

- (a)**  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4^+$  [oder:  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$ ];  $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^-$ . Mit Chrom(III) inertes Verhalten des Hydroxids; der Amminkomplex  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  entsteht normalerweise nicht, obwohl er stabil ist [Kupfer(II)-Spezies sind dagegen labil bei Ligandenaustauschreaktionen]; daher bei Chrom(III) nur:  $\text{Cr}^{3+} + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{NH}_4^+$  [oder:  $\text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3$ ]; **(b)** LFSE:  $-12\text{ Dq}$  bei OC-6-Nickel(II), 0 bei OC-6-Mangan(II). **(c)**  $\beta_{16} = [\text{NiN}_6] \cdot [\text{Ni}]^{-1} \cdot [\text{N}]^{-6}$ , Ni = Ni<sup>II</sup>, N = NH<sub>3</sub>, ohne Ladungen formuliert.
- (a)**  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  17400,  $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$  22300,  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$  26700 cm<sup>-1</sup> wegen der Stellung der Liganden in der spektrochemischen Reihe (*f<sub>l</sub>* steigt in dieser Reihenfolge); 10<sup>7</sup> dividiert durch den cm<sup>-1</sup>-Wert ergibt  $\lambda_{\text{max}}$  in nm. **(b)** Spinierlaubte Übergänge der Multiplizität 4 markieren; <sup>4</sup>T<sub>2g</sub> ist der 1-Elektronen-10-Dq-Übergang ohne zusätzliche Elektronenabstoßung bei der Anregung. **(c)** Optische Isomerie,  $\Delta/\Lambda$ -[Cr(en)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>-Enantiomerenpaar, Skizze wie im Skript. **(d)** *cis*-Diaqua-tetracyanidochromat(III) und *trans*-Diaqua-tetracyanidochromat(III).
- (a)** OC-6, O<sub>h</sub>; T-4, T<sub>d</sub>; SP-4, D<sub>4h</sub>, IUPACs Polyedersymbol beachtet keine Symmetrieelemente und ist daher weniger streng. **(b)** *cis*-Diammin-dichloridoplatin(II). Koordinative Bindungen Pt←NH<sub>3</sub>, normale Bindungen Pt–Cl. **(c)** SP-4 (aber nur C<sub>2v</sub>, nicht D<sub>4h</sub> [siehe **a**]) wegen low-spin-d<sup>8</sup>-Situation, bei der es günstig ist, wenn das instabile d(x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>)-Orbital des Zentralmetalls unbesetzt bleibt. Gesamtspin S = 0 wegen d<sup>8</sup>-low-spin, also Diamagnetismus. **(d)** Von [PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> ausgehend durch Reaktion mit 2NH<sub>3</sub> (siehe Skript).
- (a)** Tetrachloridoferrat(II), Hexaaquaeisen(II), Hexafluoridoferrat(III), Hexacyanidoferrat(II), Hexacyanidoferrat(III). **(b)** S in derselben Reihenfolge: 2, 2, 2.5, 0, 0.5 mit  $\mu_{\text{eff}} = 2[S(S+1)]^{1/2} = 4.90, 4.90, 5.92, 0.00, 1.73$ . **(c)** Eher kleine, kleine, keine, keine, kleine JT-Verzerrung; große Verzerrung, wenn die Entartung bei O<sub>h</sub> die e<sub>g</sub>-Orbitale betrifft, was hier nicht vorliegt. **(d)** [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> liegt im high-spin-Zustand vor, [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> ist eine low-spin-Spezies, bei der wegen der unbesetzten e<sub>g</sub>\*-Orbitale kürzere Metall-Ligand-Bindungen und ein größeres 10 Dq beim gleichen Liganden resultieren, *hinzu* kommt dann noch das 1.7-mal größere *f<sub>l</sub>*.
- (a)** 7 e<sup>-</sup> von Mn<sup>0</sup> und 5×2=10 e<sup>-</sup> von fünf CO-Liganden ergeben 17 e<sup>-</sup> für eine Mn(CO)<sub>5</sub>-Einheit, die wegen der 18-Elektronenregel eine Mn-Mn-Bindung aufbaut, es resultiert [Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>]. **(b)** [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>] + 2Na → 2Na[Co(CO)<sub>4</sub>]; das Anion ist wegen des d<sup>10</sup>-Zentralmetalls Co<sup>-1</sup> tetraedrisch aufgebaut. **(c)** [Ni(CO)<sub>4</sub>] 2060 cm<sup>-1</sup>, [Fe(CO)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 1790 cm<sup>-1</sup>. Die Metallbasizität ist bei Fe<sup>-II</sup> höher als bei Ni<sup>0</sup>, die Fe→CO-Rückbindung hat bei Fe<sup>-II</sup> höheres Gewicht, wodurch die C-O-Bindungsordnung sinkt und damit die Valenzschwingungsfrequenz.