

# Klausur zur Vorlesung **Koordinationschemie**, SS 2011

## Stichworte zur Lösung

- 1** (a)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ : kleinster 10-Dq-Wert, da Oxidationsstufe +II. Die Feldaufspaltung der Chrom(III)-Komplexe ( $g_M$  gleich,  $f_L$  unterschiedlich) folgt der spektrochemischen Reihe:  $\text{F}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{CN}^-$ . (b) Hexaaquachrom(III)-Ion, Hexacyanidochromat(III)-Ion, Hexaaquachrom(II)-Ion, Hexaamminchrom(III)-Ion, Hexafluoridochromat(III)-Ion;  $17.400 \text{ cm}^{-1} = 17.400 \times 10^{-7} \text{ nm}^{-1}$ , Kehrwert:  $10^7/17.400 \text{ nm} = 575 \text{ nm}$ . (c) Prinzipiell werden drei Übergänge erwartet: 10 Dq (bei niedriger Energie); 10 Dq + vermehrte Abstoßung zwischen den Elektronen (höhere Energie);  $2 \times 10 \text{ Dq}$  (größte Energie, 2e-Übergang, geringere Intensität). (d) Bei oktaedrischer Koordination nur für den Chrom(II)-Komplex möglich; wegen des kleinen  $g_M$ -Wertes Starkfeldligand (Cyanid) erforderlich.
- 2** (a) Gelbes  $[\text{Co}(\text{NO}_2-\kappa\text{N})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  und rotes  $[\text{Co}(\text{NO}_2-\kappa\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  sind Bindungs-isomere; Pentaammin-(nitrito- $\kappa\text{O}$ )-cobalt(III)-Ion. (b) In der spektrochemischen Reihe ist  $\text{NO}_2^-$ - $\kappa\text{N}$  eher ein Starkfeldligand,  $\text{NO}_2^-$ - $\kappa\text{O}$  ist ein Schwachfeldligand wie Oxalat. Der Beitrag der LFSE zur Beständigkeitskonstante begünstigt die  $\text{NO}_2^-$ - $\kappa\text{N}$ -Form.
- 3** (a)  $\beta_{14}$  ist als Bruttobeständigkeitskonstante die Massenwirkungskonstante des Gleichgewichts  $\text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , kurz:  $\text{Cu} + 4 \text{N} \rightleftharpoons \text{CuN}_4$ , also:  $\beta_{14} = [\text{CuN}_4][\text{Cu}]^{-1}[\text{N}]^{-4}$ . (b) Konzentration an Standardzustand-Kupfer(II) (also an Aquakomplex), wenn sich das Komplexbildungsgleichgewicht eingestellt hat:  $[\text{Cu}] = 0.1/10^{12} = 10^{-13}$ , da praktisch alles  $\text{Cu}^{\text{II}}$  als Komplex vorliegt. Einsetzen in die Nernstsche Gleichung ergibt  $E/V = 0.34 + 0.059/2 \lg 10^{-13} = -0.044$ . (c) Kein  $\text{OH}^-$ -Angriff auf den stabilen  $[\text{Fe}(\text{edta})]^-$ -Komplex;  $\text{OH}^-$ -Angriff auf das Lewis-saure Zentralatom des wenig stabilen  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Komplexanions, schließlich Fällung von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ; das Zentralatom in  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  ist nicht Lewis-sauer sondern koordinativ gesättigt, daher Angriff am Carbonyl-C-Atom, dem elektrophilsten Atom des Komplexes. (d) Hydroxycarbonylkomplex, dann Stabilisierung durch Abspaltung von  $\text{CO}_2$  und Bildung des Tetracarbonylhydridoferrats.  $[\text{Fe}(\text{CO})_5] + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{COOH})]^-$  kein Redoxprozess;  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{COOH})]^- \rightarrow [\text{FeH}(\text{CO})_4]^-$  Oxidation von  $\text{C}_{\text{COOH}}$  von +II zu +IV in  $\text{CO}_2$ , 2e-Reduktion von  $\text{H}^{\text{I}}_{\text{COOH}}$  zu Hydrid ( $\text{H}^-$ ). Ohne die Zwischenstufe: in  $[\text{Fe}(\text{CO})_5] + \text{OH}^- \rightarrow [\text{FeH}(\text{CO})_4]^- + \text{CO}_2$ , ein C von +II zu +IV, H von +I zu -I.
- 4** (a)  $d(xz, yz) < d(xy) < d(z^2) < d(x^2 - y^2)$  (Jahn-Teller-Verzerrung). (b) Deutliche Streckung nur bei Entartung in  $e_g$ , nur bei high-spin möglich. (c) Das MO entspricht dem  $d(x^2 - y^2)$ -AO des Kristallfeldmodells; es ist das leere LUMO (siehe a). (d) Zwei spin-erlaubte Übergänge im UV-Vis-Spektrum, nämlich  $x^2 - y^2 \leftarrow xz/yz$  und  $x^2 - y^2 \leftarrow xy$  ( $x^2 - y^2 \leftarrow z^2$  dürfte im IR-Bereich liegen).