

Klausur zur Vorlesung **Koordinationschemie**, SS 2016

3. August 2016, 10:15–11:45 Uhr

Stichworte zur Lösung

- (a)** Hexaaquamangan(II)- und -cobalt(II)-Ion, $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$), beide high-spin wegen kleiner g_{M} -Werte zweiwertiger 3d-Elemente. **(b)** In den oktaedrischen Komplexkationen ist die d-d-Anregung Laporte-verboten, im Mn-Komplex darüberhinaus spinverboten. **(c)** NH_3 hat einen höheren f_{L} -Wert als H_2O , LFSE-Werte sind daher auf einer absoluten Energieskala größer. LFSE ist $-12, -8, -4, 0 \text{ Dq}$ für Ni, Co, Fe und Mn, in gleicher Richtung nimmt die Stabilität des Hexaamminkomplexes ab. **(d)** $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$) sind aus flüssigem NH_3 , also in Abwesenheit von Wasser, zugänglich. **(e)** $\beta = [\text{NiN}_6][\text{Ni}]^{-1}[\text{N}]^{-6}$ mit $\text{Ni} = \text{Ni}^{2+}$ und $\text{N} = \text{NH}_3$.
- (a)** Tris(ethylendiamin)-chrom(II)-bromid. **(b)** $\mu_{\text{eff}} = 4.75 \mu_{\text{B}}$ ergibt nach der Spin-only-Formel vier ungepaarte Elektronen, also high-spin. **(c)** Δ - und Λ -... möglich (Skizze im Skript). **(d)** Mit der Konfiguration $(t_{2g})^3(e_g)^1$ liegt der Jahn-Teller-Fall im stark mit den Liganden wechselwirkenden e_g -Zustand vor. **(e)** Siehe Skizze mit Aufspaltung im Skript für $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; die dort beschriebenen Anregungen der vier β -Spins treffen genau so auf die vier α -Spins bei Cr^{II} zu. **(f)** Langsamer outer-sphere und schneller inner-sphere-Mechanismus, beim letzteren mit $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ als Produkt, da der inert werdende Teil den Brückenliganden behält. **(g)** $2\text{Cr}^{2+} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.
- (a)** In beiden Chromophoren ist die d-d-Anregung spinerlaubt, aber nur im nichtzentrosymmetrischen Tetraeder ist sie auch Laporte-erlaubt, daher dort das große ϵ_{max} . **(b)** Siehe Skript; LFSE = -8 Dq im Oktaeder und -12 Dq im Tetraeder (die auf einer absoluten Energieskala $4/9$ des Oktaederwertes entsprechen). **(c)** Mit den Parametern (1) Struktur des Polyeders ($T-4 < OC-6$), (2) Stellung des Liganden in der spektrochemischen Reihe, (3) Oxidationsstufe des Metalls und (4) Stellung des Metalls im PSE ($3d < 4d, 5d$) ergibt sich $[\text{CoCl}_4]^{2-} < [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} < [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} < [\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} < [\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.
- (a)** Dicarbonyl-triiodido-methyl-rhodat(III); Struktur siehe Skript; im oktaedrischen Schema den low-spin- d^6 -Fall zeichnen. **(b)** CH_3^- ist wegen der Neigung zur Kovalenz ein Starkfeldligand (e_g^* destabilisiert), CO wegen seiner π -Azidität (t_{2g} stabilisiert), I^- ist als π -Base ein Schwachfeldligand (t_{2g} destabilisiert). **(c)** Dicarbonyl-diiodido-rhodat(I), $SP-4$ wegen low-spin- d^8 -Sonderfall. **(d)** Nukleophiler Angriff des Edukt-Komplexes auf das elektrophile C-Atom von Iodmethan im Sinne einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion; die Iodid-Abgangsgruppe koordiniert *trans* zum Methylgruppen in die entstehende Koordinationslücke; das Ganze ist eine oxidative Addition, da aus Rhodium(I) Rhodium(III) wird (da das eintretende formale CH_3^+ zu einem CH_3^- -Liganden wird).