

2. Klausur zur Vorlesung Koordinationschemie, SS 2016

13. Oktober 2016, 10:15–11:45 Uhr

Stichworte zur Lösung

- (a)** In einem Intermediat mit Brückenligand, hier $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\mu\text{-Cl})\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{4+}$, ist der Weg des Elektrons zwischen den Zentralmetallatomen verkürzt, was die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht. **(b)** Das Cl-Atom im inerten $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ verdrängt einen Aqua-Liganden im labilen $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ unter Bildung des Intermediats. **(c)** ... dann erfolgt der Elektronenübergang, nach dem das Chromzentrum inert und das Cobaltzentrum labil ist. Der Brückenligand bleibt am inerten Zentrum gebunden, der labile Teil zerfällt. **(d)** Inerte Komplexe haben eine hohe LFSE. **(e)** Der Cobalt(II)-Komplex ist schwach verzerrt oktaedrisch (Jahn-Teller-Fall in t_{2g}), das Chrom(II)-Ion stark verzerrt oktaedrisch (JT in e_g).
- (a)** Die Geschwindigkeit des Austauschs des zu diesem Ligand trans-ständigen Liganden. **(b)** $[\text{PtCl}_4]^{2-} + \text{NH}_3 \rightarrow [\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]^-$, $[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]^- + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Cisplatin}$; die Substitution von Liganden *trans* zu Chlorido-Liganden endet immer nur bei Cisplatin. **(c)** Aus $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, wenn HCl statt Cl^- eingesetzt wird, um durch die Bildung von NH_4^+ die ungünstige Cl-Anbindung zu unterstützen. **(d)** *SP-4*: d^8 -Sonderfall bei wegen $g_{\text{M}}(\text{Pt})$ starkem Feld. **(e)** Hier liegt kein starkes Feld vor, daher: $\text{Ni}^{2+} + 2 \text{NH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2\downarrow + 2 \text{NH}_4^+$.
- (a)** Der Rh-Komplex wegen $g_{\text{M}}(\text{Rh}) > g_{\text{M}}(\text{Co})$; der en-Komplex wegen $f_{\text{L}}(\text{en}) > f_{\text{L}}(\text{aq})$; der Ammin-Komplex wegen $f_{\text{L}}(\text{NH}_3) > f_{\text{L}}(\text{F}^-)$. **(b)** Die D_3 -symmetrischen en-Komplexe bilden ein Δ - und ein Λ -Enantiomer. **(c)** f_{L} muss groß genug sein. f_{L} klein: *T-4* mit Triplett-Grundzustand, f_{L} groß: Singulett-*SP-4* wegen d^8 bei starkem Feld, der Magnetismus ist also verschieden.
- (a)** $(e)^4(t_2)^3$, $\text{LFSE}/Dq = 4 \cdot (-6) + 3 \cdot 4 = -12$. **(b)** 265 nm: 2e-Übergang, 420 nm: 1e-Übergang mit erhöhter elektronischer Abstoßung, 565 nm: reiner 10-Dq-Übergang ohne zusätzliche Elektronendichte-Erhöhung. **(c)** Der aufgrund fehlender Rückbindungen schwache Komplex zerfällt: $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+} + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 6 \text{CO}\uparrow$.