

2. Klausur zur Vorlesung Koordinationschemie, SS 2020

23. September 2020, 10:15–11:45 Uhr

Stichworte zur Lösung

- 1** (a) Hexaamminnickel(II)-chlorid und Tris(ethylendiamin)nickel(II)-chlorid. Der en-
Komplex bildet Enantiomere (Skizze in Kap. 11.1 des Skripts). (b) Die Ni–N-Bindun-
gen sind koordinativ, sie werden durch die Bindungsdissoziationsenergie heterolytisch
gespalten; es bleibt NiCl_2 zurück, dessen stabilere, normale Ni–Cl-Bindungen homo-
lytisch gespalten werden. (c) $(xy, xz, yz)^6(x^2-y^2, z^2)^2$, LFSE = $-12 Dq$, reguläres Oktaeder,
da keine Entartung. (d) $\text{Ni}^{2+} + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4^+$. (e) $\beta_{16} =$
 $[\text{NiN}_6][\text{Ni}]^{-1}[\text{N}]^{-6}$ in der Kurzschreibweise des Skripts. $\beta_6 = \prod_{i=1}^6 K_i$; $K_6 =$
 $[\text{NiN}_6][\text{NiN}_5]^{-1}[\text{N}]^{-1}$. (f) $\lg K = 18,4 - 8,7 = 9,7$. (g) ΔS in $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ist deutlich
positiv, da die Zahl der freibeweglichen Teilchen auf der Chelatseite höher ist („Chelat-
effekt“). (h) Spektrum und Zuordnungen siehe Kapitel 6.2 des Skripts. (i) Alle drei
Absorptionen sind paritätsverboten, aber spinerlaubt, was mit den ϵ -Werten
übereinstimmt.
- 2** (a) $n(n+2) = 35$ für $n = 5$, LFSE = 0. (b) d-d-Übergänge sind beim zentrosymmetri-
schen Fluoridokomplex spin- und paritätsverboten, beim nicht-zentrosymmetrischen
Chloridokomplex nur spinverboten. (c) Hexaaquaeisen(III) ist viel saurer als Wasser
($\text{p}K_s = 15,7$), da das Fe^{3+} -Zentralatom H^+ -Ionen durch elektrostatische Abstoßung
freisetzt (alternativ: die konjugierte Base OH^- stabilisiert). (d) Der Eisen(III)-Komplex
ist im Highspinzustand, Cobalt(III) bildet einen Lowspinkomplex. (e) $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ ist
ein Lowspinkomplex mit nur *einem* ungepaarten Elektron; dem Gewinn an LFSE von
 $-4 Dq$ bei der reduzierten Form entspricht wegen der höheren Feldaufspaltung im ls-
Zustand eine größere Stabilisierung in einem absoluten Energiemaß wie kJ mol^{-1} . (f)
Auch hier: kleineres magnetisches Moment wegen des ls-Produkts, hier aber wird die
 Fe^{3+} -Form elektrostatisch stabilisiert, da der Ligand nun ein Anion ist. (g) Siehe die
Skizzen in Kapitel 13.3 des kommentierten Skripts. (h) Das elektronenreiche Fe^{II} -
Zentralmetall ist eine starke Metallbase mit ausladenden d-Orbitalen, die starke Rück-
bindungen zum π -aciden CO-Liganden aufbauen. Je stärker die Fe–C-Rückbindungen,
umso schwächer die C–O-Bindung und umso niedriger die C–O-Valenzschwingung.