

2. Klausur zur Vorlesung Koordinationschemie, SS 2013

27. September 2013, 8:00–9:30 Uhr

Stichworte zur Lösung

- (a)** Diammin-dichlorido-(ethan-1,2-diamin)cobalt(III)-Ion (“ethylendiamin” ist akzeptabel), Bis(thiosulfato)argentat(I), Hexacarbonylmolybdän(0), Bis(dimethylglyoximato)-nickel(II) [der systematische Ligandname ist laut IUPAC „butan-2,3-diylidenbis(azanolato)“], Tetracarbonyl-hydrido-ferrat(0). **(b)** Der Chelateffekt, den wir hauptsächlich entropisch verstehen (siehe Skript). **(c)** $\beta = [\text{AgL}_2][\text{Ag}]^{-1}[\text{L}]^{-2}$; $\text{Ag} = \text{Ag}^+$, $\text{L} = \text{Thio-sulfat}$. **(d)** An sowohl der σ -Hinbindung als auch an den π -Rückbindungen sind CO-Orbitale beteiligt, die deutlich am C-Atom lokalisiert sind. M-OC-Wechselwirkungen wäre daher wegen geringer Orbitalüberlappung schwach.
- Der größere g_M -Wert eines 4d-Elements lässt 10 Dq für den low-spin-Fall ausreichend groß werden; beim 3d-Element gelingt dies mit den Schwachfeldliganden nicht. **(b)** Diagramme siehe Skript; Diamagnetismus bei der Pd-, Paramagnetismus bei der Ni-Verbindung. **(c)** Aufgrund der Elektronenverteilungen bei **b** sollte die $SP-4$ -Spezies D_{4h} -Symmetrie aufweisen, das $T-4$ -Ion sollte dagegen Jahn-Teller-verzerrt sein und nicht T_d -symmetrisch.
- (a)** $[\text{Mn}(\text{ox})_3]^{3-}$, $[\text{FeF}_6]^{3-}$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ high-spin wegen kleiner g_M -fl-Produkte, $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ wegen des Starkfeldliganden low-spin, bei $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ reicht es für low-spin, ohne dass es sehr zwingend aus den Regeln folgt. Diagramme siehe Skript, LFSE-Werte in Dq: $-6, 0, -12, -16, -24$. **(b)** charge-transfer: nicht im Sichtbaren wegen des kaum zu polarisierenden Fluorido-Liganden; Kristallfeld-Anregungen: spin- und Laporte-verboden; das Ion ist farblos. Thiocyanato-Liganden sind viel besser polarisierbar/oxidierbar als Fluorid, es werden charge-transfer-Anregungen möglich.
- (a)** Die Balance aus elektrostatischen und sterischen Einflüssen lässt ein $[\text{FeCl}_6]^{3-}$ als ungünstig erscheinen: es gibt ein $[\text{FeF}_6]^{3-}$, aber Chlorid ist merklich größer als Fluorid (es gibt einige Salzstrukturen mit dem $[\text{FeCl}_6]^{3-}$ -Anion – es ist halt viel seltener als das geläufige $[\text{FeCl}_4]^-$). **(b)** Im Gegensatz zu Cyanidoliganden, die ein Zentralmetall in eher hoher Oxidationsstufe mit einer deutlich kovalenten σ -Hinbindung koordinieren können, benötigen Carbonylkomplexe Rückbindungen; zu diesen fehlt es einem dreiwertigen Zentralion jedoch an Metallbasizität. **(c)** Tris(ethan-1,2-diamin)chrom(II)-bromid; aus der spin-only-Formel ergibt sich ein high-spin-Komplex. **(d)** Die $t_{2g}^3 e_g^1$ -Konfiguration des high-spin-Chrom(II)-Zentrums gibt wegen der Entartung in den direkt auf die Liganden zeigenden e_g -Orbitalen Anlass zu einer starken JT-Verzerrung.
- (a)** Δ - und Λ - $[\text{Co}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]$, Δ - und Λ -*cis*- $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2][\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CN})_4]$, *trans*- $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2][\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CN})_4]$, Δ - und Λ -*cis*- $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2][\text{Co}(\text{bpy})(\text{CN})_4]$, *trans*- $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2][\text{Co}(\text{bpy})(\text{CN})_4]$, Δ - und Λ - $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Co}(\text{CN})_6]$. **(b)** Beim nicht-zentrosymmetrischen Tetrachloridocobalt(II)-Ion ist die spin- und Laporte-erlaubte Kristallfeldanregung stärker als die spin-erlaubte, aber Laporte-verbotene Anregung beim zentrosymmetrischen Hexaaquacobalt(II)-Ion. **(c)** Tetraeder- gegenüber Oktaeder-aufspaltung: 1:2.