

## 2. Klausur zur Vorlesung Koordinationschemie, SS 2009

5. Oktober 2009, 10:00–11:00 Uhr

### Stichpunkte zur Lösung

- (a)** Carbonylkomplexe folgen meist der 18e-Regel:  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ , Decacarbonyldimangan(0):  $7 e^-$  für  $\text{Mn}^0$  kommt mit  $5 \times 2 e^-$  für 5 CO =  $17 e^-$  am nächsten an  $18 e^-$  heran; + 1 Mn-Mn-Bindung ergibt  $18 e^-$ .  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ , Tetracarbonylferrat(-II)-Ion:  $10 e^-$  für  $\text{Fe}^{-II}$  +  $4 \times 2 e^-$  von 4 CO =  $18 e^-$ .  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$ , Tetracyanidonickelat(0)-Ion:  $10 e^-$  für  $\text{Ni}^0$  +  $4 \times 2 e^-$  von 4  $\text{CN}^-$  =  $18 e^-$ .  $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$ : Hexacarbonyleisen(II)-Ion,  $6 e^-$  für  $\text{Fe}^{II}$  +  $6 \times 2 e^-$  von 6 CO =  $18 e^-$ .  $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ , Hexacarbonylvanadat(-I)-Ion,  $6 e^-$  für  $\text{V}^{-I}$  +  $6 \times 2 e^-$  von 6 CO =  $18 e^-$ . **(b)**  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8] + 2 \text{Na} \rightarrow 2 \text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ , Redoxreaktion. Sauerstoffausschluss erforderlich, da sonst rasche Oxidation zu  $\text{Co}^{2+}$  erfolgen würde. IR: Verschwinden der  $\mu$ -CO-Banden, nur noch 1 Carbonylbande im tetraedrischen Metallat bei kleiner Wellenzahl.
- (a)**  $\text{Ni}^{II}$ : Tetraeder (kleiner  $g_M$ -Wert und Schwachfeldligand, paramagnetisch).  $\text{Pd}^{II}$ : quadratisch-planar (großer  $g_M$ -Wert, daher auch mit Schwachfeldligand low-spin). **(b)** Hexacyanidonickelat, da  $20 e^-$  = besetzte  $e_g^*$ -Orbitale bei hoher Aufspaltung vorliegen).
- (a)**  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ :  $g_M$  von  $\text{Fe}^{3+}$  eher groß, fast Starkfeldligand, ls-Konfiguration möglich, oktaedrisch.  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ :  $g_M$  von  $\text{Co}^{2+}$  klein, Schwachfeldligand, hs-Konfiguration, Tetraeder.  $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ :  $g_M$  von  $\text{Fe}^{3+}$  eher groß, eher Schwachfeldligand, hs-Konfiguration, Oktaeder.  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ :  $g_M$  von  $\text{Co}^{3+}$  eher groß, eher Schwachfeldligand, hs-Konfiguration scheint möglich, es reicht aber zu ls (hs beim Hexafluoridocobaltat).  $[\text{Mn}(\text{ox})_3]^{3-}$ :  $g_M$  von  $\text{Mn}^{3+}$  eher groß, aber Schwachfeldligand, hs-Konfiguration im JT-verzerrten Oktaeder. **(b)** Spin-only-Formel ergibt 3 ungepaarte Elektronen, tetraedrischer  $\text{Co}^{II}$ -Komplex. Phosphan eher Starkfeldligand, hs wegen des kleinen  $g_M$ -Wert.
- (a)**  $800 \text{ nm} = 12.500 \text{ cm}^{-1}$ , verbreitert durch vibronische Kopplung und JT-Verzerrung. Der sukzessive Ligandenaustausch von Wasser- gegen vier Amminliganden führt im Spektrum zu einer Verschiebung der Banden zu höheren Energien, da  $f_L(\text{NH}_3) = 1.25$  und  $f_L(\text{H}_2\text{O}) = 1.00$ ,  $10 Dq$  steigt also. Pufferung erforderlich, um eine Ausfällung von Kupfer(II)-hydroxid zu vermeiden. **(b)** Ligandenaustausch endet in wässriger Lösung bei vier Amminliganden wohl wegen des Jahn-Teller-Effekts.