

2. Klausur zur Vorlesung Koordinationschemie, SS 2018

2. Oktober 2018, 10:15–11:45 Uhr

Stichworte zur Lösung

- (a)** Bindungen zerfallen bei Zufuhr der Bindungsdissoziationsenergie so, dass Ladungstrennung vermieden wird (homolytisch bei normalen, heterolytisch bei koordinativen Bindungen). $[\text{Al}(\text{acac})_3]$ ist oktaedrischer Komplex mit drei koordinativen Al–O-Bindungen (in der Grenzformel von den C=O-Funktionen ausgehend) und drei normalen Al–O-Bindungen (von den $-\text{O}^-$ -Funktionen ausgehend). In der Molekülstruktur sind diese Bindungen nicht unterscheidbar, da sie nicht lokalisiert sind; im Mittel sind alle Al–O-Abstände also gleich lang. **(b)** Da Al^{3+} keine d-Elektronen besitzt, ist die LFSE = 0. **(c)** $[\text{CrF}_6]^{3-}$ ($10\text{Dq} = 15.000 \text{ cm}^{-1}$): F^- ist Schwachfeldligand, daher hier kleinstes 10Dq . $[\text{CrF}_6]^{2-}$ (22.000 cm^{-1}): jetzt größeres 10Dq wegen größerem g_{M} für Cr^{IV} statt Cr^{III} . $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ (26.600 cm^{-1}): hier überwiegt der Beitrag von CN^- als Starkfeldligand, deshalb größtes 10Dq . **(d)** $[\text{CrF}_6]^{3-}$: d^3 , LFSE = -12Dq ; $[\text{CrF}_6]^{2-}$: d^2 , LFSE = -8Dq ; $[\text{CoCl}_4]^{2-}$: d^7 , LFSE = -12Dq (-5.3Dq relativ zur Oktaederaufspaltung).
- (a)** $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow$ (löst sich weder als Amminokomplex [LFSE = 0] noch als Hydroxidokomplex, da nicht amphoter); $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow$, das amphotere Hydroxid löst sich als Tetrahydroxidoaluminat(III), $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, im Überschuss von Hydroxid. Für ein Penta- oder Hexahydroxidoaluminat sollte $c(\text{OH}^-)$ nicht ausreichen; gegen einen Amminokomplex spricht das Fehlen einer LFSE. $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow$, löst sich im Überschuss von Ammoniak als Amminokomplex, vor allem als $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ist zwar auch amphoter, löst sich aber als Tetrahydroxido-Komplex nur bei hohem $c(\text{OH}^-)$ wie in starker Alkalilauge. **(b)** $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$: $hs-d^5$, $S = 5/2$; $\mu_{\text{eff}} = 5.92 \mu_{\text{B}}$, und $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$: $hs-d^4$, $S = 2$, $\mu_{\text{eff}} = 4.90 \mu_{\text{B}}$, wegen g_{M} und f_{L} klein. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$: $ls-d^6$, f_{L} nicht sehr groß, wohl aber $g_{\text{M}}(\text{Co}^{\text{III}})$, $S = 0$, $\mu_{\text{eff}} = 0$. $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$: $ls-d^4$, da $f_{\text{L}}(\text{CN}^-)$ groß, $S = 1$; $\mu_{\text{eff}} = 2.83 \mu_{\text{B}}$ (alle berechnet mit spin-only-Formel). **(c)** Die intensive Farbe wird durch LMCT-Übergänge verursacht.
- (a)** Skizze siehe Skript. **(b)** Für $\text{M} = \text{Fe}$ farblos, da Laporte- und Spinverbot greift. **(c)** Für $\text{M} = \text{Cr}$ ergibt sich ein Spektrum wie im Skript für $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ gezeigt, auch die Bandenzuordnung ist dieselbe. **(d)** Ja, ca. 15% aller Racemate zeigen spontane Enantiomerentrennung, wie 1848 von L. Pasteur an Tartrat entdeckt wurde. **(e)** Für eine Enantiomerentrennung in Lösung müssen die Enantiomere unter diesen Bedingungen inert sein, hier also gegen Ligandsubstitution inert. Das Ferrat ist es nicht, beim Chromat könnte ein Trennversuch eine Chance haben.
- (a)** Pentacarbonylmangan(0), $(7 + 5 \cdot 2 = 17) e^-$. **(b)** $(xz)^2(yz)^2(xy)^2(z^2)^1(x^2-y^2)^0$, also low-spin wegen des Starkfeldliganden. **(c)** Dimerisierung über z^2 , so dass eine Mn–Mn- σ -Einfachbindung entsteht. Im Skript ist die gestaffelte Konformation abgebildet. **(d)** $18 e^-$ in einem $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$. Die *TBPY-5*-Konfiguration kann wie beim isoelektronischen $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ durch die Zahl der C–O-Valenzschwingungen im IR-Spektrum abgeleitet werden. **(e)** Zwei tetraedrische Komplexe: Tetraamminkupfer(I) und Triammincarbonylkupfer(I).