

Klausur zur Vorlesung Koordinationschemie, SS 2021

22. Juli 2021, 10:15–11:45 Uhr

Name	Vorname	Matr.-Nr.	Code*
------	---------	-----------	-------

* unter „Code“ erscheinen Sie in der Ergebnisliste.

100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten

- 1 Die Alkalisalze des Ions $[\text{FeCl}_4]^-$ bilden gelbliche Kristalle. (a) Benennen Sie das Komplexion, skizzieren Sie ein Kristallfeld-Aufspaltungsschema und füllen Sie Elektronen ein. [5 P.] (b) Wie schätzen Sie die Intensität von d-d-Anregungen in $[\text{FeCl}_4]^-$ ein? [5 P.] (c) ... und halten Sie charge-transfer-Übergänge für denkbar? Wenn ja, welche? [5 P.] (d) Denken Sie, dass beim Lösen eines der Salze z. B. in verdünnter Salzsäure schnell Chlorido- gegen Aqua-Liganden ausgetauscht werden? Sollte also $[\text{FeCl}_4]^-$ eher inert oder labil gegenüber Ligandenaustausch sein? [5 P.] (e) Enthielte eine Lösung Enterobactin, wäre alles Eisen fest in einem extrem stabilen Komplex gebunden. Skizzieren Sie die funktionellen Gruppen dieses Liganden in unmittelbarer Umgebung des Eisenatoms und geben Sie Gründe für die extreme Stabilität an. [5 P.]

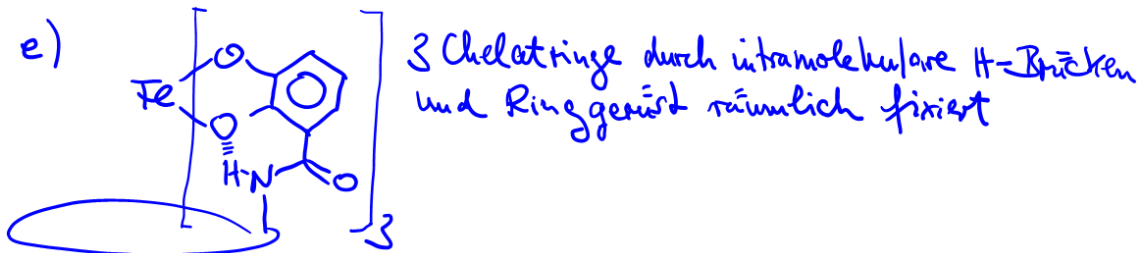
Begründen Sie jeweils Ihre Antworten, auch bei den folgenden Aufgaben.



b) Laporte-erlaubt, spinverboten $\hat{=}$ $\frac{1}{1000}$ Intensität einer vollständig erlaubten Anregung

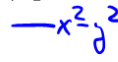
c) Chlorid ist oxidierbar, Eisen(II) möglich, LMCT also denkbar

d) LFSE = 0 \rightarrow $[\text{FeCl}_4]^-$ ist labil



2 $K_2[PtCl_4]$ bildet orangefarbene Kristalle. (a) Benennen Sie die Verbindung, skizzieren Sie auch hier ein Kristallfeldschema und füllen Sie Elektronen ein. [5 P.] (b) Wie schätzen Sie nun die Intensität von d-d-Anregungen ein? [5 P.] (c) Welche Produkte (Strukturformeln) entstehen bei der Umsetzung des Salzes in wässriger Lösung mit der doppelten, der vierfachen, und der sechsfachen molaren Menge Ammoniak? [5 P.] (d) Wie würden Sie *trans*- $[PtCl_2(NH_3)_2]$ herstellen? [5 P.] Welche Produkte erwarten Sie, wenn Sie auf dieselbe Weise ein $[PdCl_2(NH_3)_2]$ und ein $[NiCl_2(NH_3)_2]$ herzustellen versuchen? [5 P.]

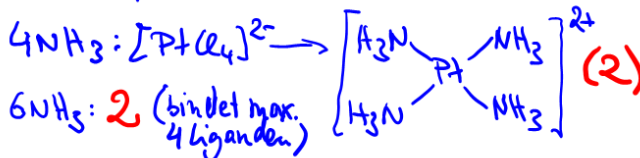
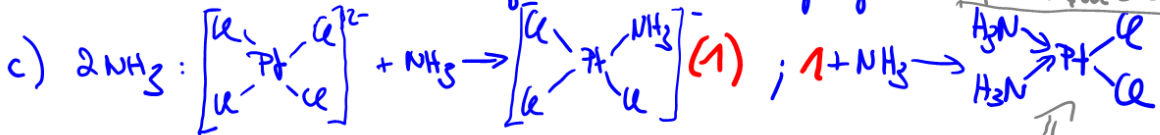
a) Kaliumtetrachloridoplatinat(II)



b) d-d-Anregungen spin erlaubt, aber Laporte-verboden \rightarrow

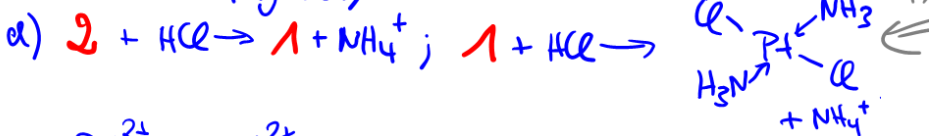
$I \approx 1/100$ eines vollständig erlaubten Übergangs

es ist egal, ob Sie d-d-Bindungen formulieren oder nicht



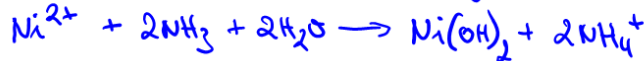
$6 NH_3: 2$ (bindet max. 4 Liganden)

trans-Effekt: $Cl > NH_3$

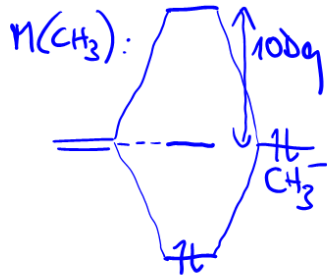
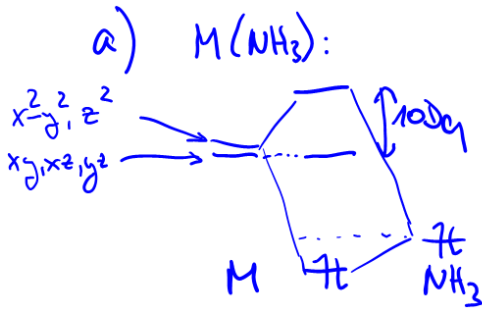


Pd^{2+} wie Pt^{2+} ;

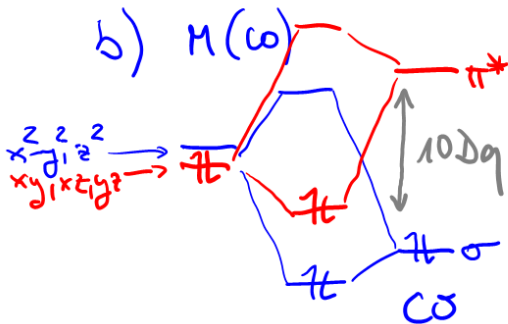
Ni^{2+} als 3d-Element mit kleinem g_{11} kann mit Cl^-/NH_3 keinen low-spin-Komplex bilden.



- 3 Cyanid, Hydrid und das Methyl-Anion sind typische Starkfeldliganden, während das zu CH_3^- isoelektronische NH_3 eine geringere Feldaufspaltung bewirkt. (a) Wie hängt dies mit der Art und energetischen Lage der maßgeblichen Metall- und Ligandorbitale zusammen? Skizzieren Sie mit passenden Orbitalen, wie es bei einem Methylmetall-Fragment zu einem größeren $10 Dq$ kommt als bei einem Amminmetall-Fragment. [10 P.] (b) Eine isoelektronische Beziehung besteht auch bei Cyanid und Kohlenmonoxid, die beide Starkfeldliganden sind, aber aus unterschiedlichen Gründen. Nehmen Sie auch beim CN^-/CO -Paar eine Orbitalbetrachtung vor wie beim $\text{CH}_3^-/\text{NH}_3$ -Paar aus Teil a. [10 P.] (c) Im Ion $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{CO})]^+$ liegt ein reales Monocarbonylmetall-Fragment vor. Benennen Sie das Ion und erläutern Sie, welche Struktur Sie erwarten? [5 P.]



instabiler als NH_3 -Donororbital,
 $E(\text{M}) \approx E(\text{CH}_3^-)$, mehr Kovalenz \Rightarrow
 größer Aufspaltung Bindung \leftrightarrow Antibind.,
 damit auch $10Dq$ größer



Beim Akzeptorliganden
 CO ist $10Dq$ groß,
 da $\text{M-L-}\pi$ -Bindungen
 den unteren Referenz-
 punkt absenken.

$\text{M}(\text{CN})$ wie $\text{M}(\text{CH}_3)$

c) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{CO})]^+$ ist ein Kupfer(I)-Komplex $\rightarrow d^{10} \rightarrow T=4$

- 4 Stellen Sie sich die vollständige Reihe der Hexaaquakomplexe der zweiwertigen Zentralmetalle von Sc bis Zn vor – wobei $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ und $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ hypothetisch sind. (a) Bei welchen dieser Komplexionen erwarten Sie eine starke Jahn-Teller-Verzerrung, bei welchen eine schwache? [10 P.] (b) Bei den stark verzerrten Ionen ist als Grenzfall die Abspaltung des sechsten Liganden denkbar. Welche Koordinationspolyeder können sich bei der dann vorliegenden Koordinationszahl fünf ausbilden? [5 P.] (c) Egal, welches Polyeder sich bei penta-koordinierten Aquakomplexen ausbildet – die Ionen $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ haben eine intensivere Farbe als die oktaedrischen Analoga. Warum? [5 P.] (d) Der Aquamangan(II)-Komplex der Reihe ist eine weniger starke Brønsted-Säure als der Aquazink-Komplex. Warum? [5 P.]

Viel Erfolg!

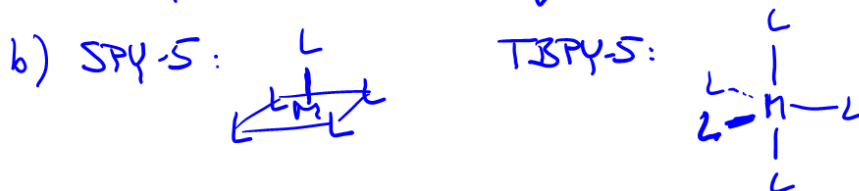
a) starke JT-Verzerrung, wenn e_g entartet besetzt:

+ -	# #
+ + +	# # #
$hs-d^4(\text{Cr})$	$d^9(\text{Cu})$

schwache JT-V., wenn t_2 ent. bes.:

- -	- -	+ +	+ +
+ - -	+ + -	# + +	# # +
$d^1(\text{Sc})$	$d^2(\text{Ti})$	$d^6(\text{Fe})$	$d^3(\text{Co})$

alles high-spin; low-spin ist bei 2-wertigen 3d-Metallen in Aquakomplexen nicht möglich.



c) Eine ungerade Zahl von Liganden führt immer zu nicht-zentrosymmetrischen Komplexen. Anzulegen sind dort immer Laporte-erlaubt.

d) JONENTADIEREN NEHMEN IM PSE VON LINKS NACH RECHTS AB.

$$r_{\text{Mn}^{2+}} > r_{\text{Zn}^{2+}}$$

Das kleinere Ion stößt H^+ der Aqualiganden stärker ab, oder: stabilisiert die konjugierte Base OH^- besser.