

## 2. Klausur zur Vorlesung Koordinationschemie, SS 2021

1. Oktober 2021, 8:15–9:45 Uhr

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

\* unter „Code“ erscheinen Sie in der Ergebnisliste.

### Stichpunkte zur Lösung

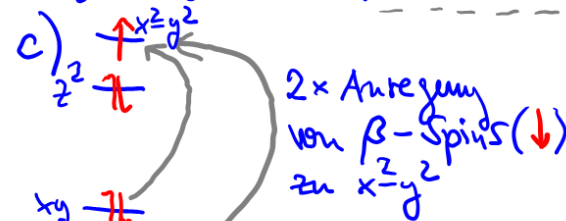
- 1 Bei ausreichendem  $\text{NH}_3$ -Überschuss lässt sich das Komplexion  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  als Hauptspezies in einer wässrigen Lösung herstellen. Es gilt:  $\lg \beta_{14} = 12$ . **(a)** Benennen Sie das Komplexion, formulieren Sie die Bruttobeständigkeitskonstante  $\beta_{14}$  und geben Sie ihren Zahlenwert an. Beachten Sie dabei, dass Aqualiganden Teil des Standardzustands sind. [6 P.] **(b)** Mit Chlorid als Gegenion lässt sich ein  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$  formulieren, in dessen Struktur die beiden Aqualiganden um etwa  $0,5 \text{ \AA}$  weiter vom Zentralatom entfernt zu erwarten sind als die Amminliganden (das sind ungefähr  $0,4 \text{ \AA}$  mehr als der typische Unterschied zwischen  $\text{M}-\text{OH}_2$ - und  $\text{M}-\text{NH}_3$ -Abständen). Woher kommt der große Unterschied? Geben Sie außerdem an, welche Bindungen koordinativ (dativ) und welche normal sind ( $\text{N}-\text{H}$ - und  $\text{O}-\text{H}$ -Bindungen brauchen Sie nicht zu berücksichtigen) [6 P.] **(c)** Skizzieren Sie ein Kristallfeldaufspaltungsschema, das die deutliche Abweichung von einer oktaedrischen Struktur berücksichtigt, und füllen Sie Elektronen ein. Markieren Sie in diesem Schema die Elektronensprünge, die für die blaue Farbe des Ions verantwortlich sind. [6 P.] **(d)** Ohne die H-Atome der Liganden wäre die Symmetrie des Komplexions  $D_{4h}$ . Skizzieren Sie Art und Lage von sechs Symmetrieelementen Ihrer Wahl. [6 P.]

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

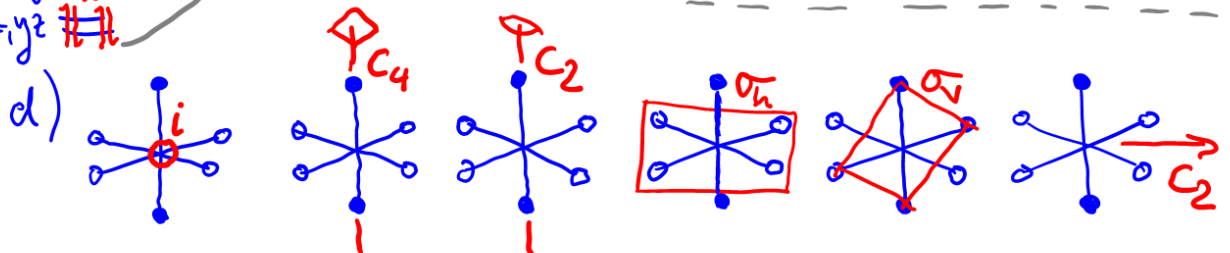
a) Tetraammindiakuatkupfer(II), mit  $\text{Cu} \equiv \text{Cu}^{2+}$  und  $\text{N} \equiv \text{NH}_3$ :

$$\beta_{14} = \frac{[\text{CuN}_4]}{[\text{Cu}] \cdot [\text{N}]^4} = 10^{12}$$

b) Als Oktaeder ergäbe sich Jahn-Teller-Verzerrung zu erwarten wäre.

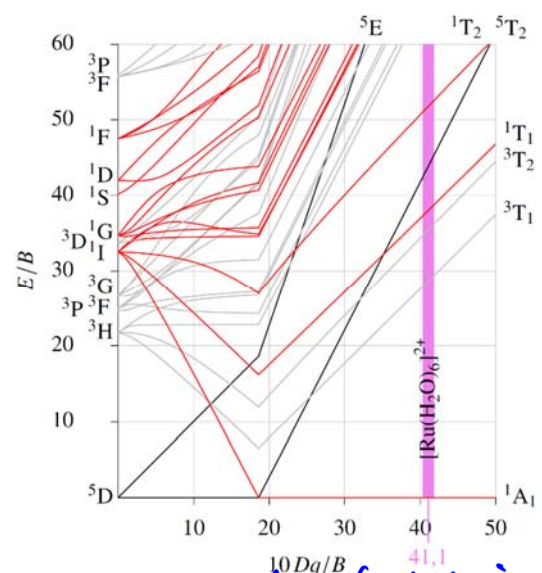
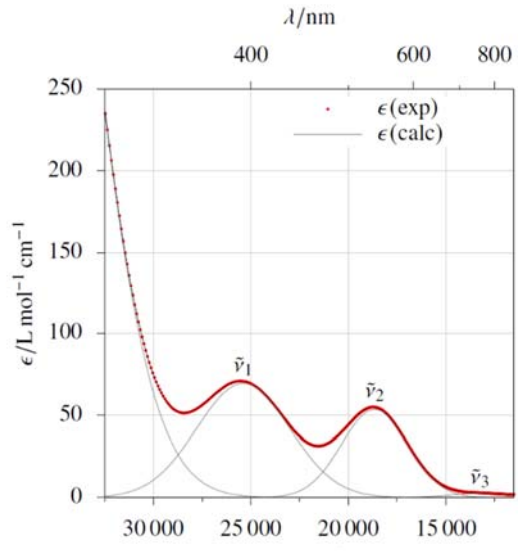


Bindungen: beim Erhitzen würde zunächst  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  entstehen, danach würde  $\text{CuCl}_2$  homolytisch gespalten.  $\rightarrow \text{Cu} \leftarrow \text{NH}_3$  u.  $\text{Cu} \leftarrow \text{OH}_2$  dativ,  $\text{Cu}-\text{Cl}$  normal.



oder auch:  $S_4, \sigma_h$ , weitere  $C_2$

2 Auf der rechten Seite ist das (recht komplexe) Tanabe-Sugano-Diagramm (TSD) für oktaedrische  $d^6$ -Komplexe wiedergegeben, zur Vereinfachung ist aber die Position der interessierenden Spezies durch einen violetten Balken markiert. Es geht um das Ion  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . (a) Das TSD zeigt dessen Lowspin-Konfiguration. Woran erkennen sie das? Woran liegt es, dass ein Aquakomplex eines zweiwertigen Metalls eine Lowspin-Elektronenverteilung aufweist? [6 P.] (b) Benennen Sie das Ion, skizzieren Sie ein Kristallfeldschema, füllen Sie die Elektronen ein und berechnen die Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE). [6 P.] (c) Links sehen Sie das UV-vis-Spektrum des violetten Komplexions. Ordnen sie mit Hilfe des TSD die drei benannten Anregungen zu. Beachten Sie dabei die jeweiligen Intensitäten und setzen Sie sie in Beziehung zu den spektroskopischen Auswahlregeln. [6 P.] (d) Erläutern Sie für die beiden stärkeren Absorptionen, warum keine der beiden genau  $10 Dq$  trifft (Sie haben diesen Fall in der Vorlesung bei der  $d^2$ -Konfiguration kennengelernt). [4 P.] (e) Ohne Kristallfeldaufspaltung führt die Besetzung der dann energiegleichen fünf d-Orbitale zum Term  $^5D$ . Leiten Sie diesen Quintett-D-Grundterm des freien  $\text{Ru}^{2+}$ -Ions her. [4 P.]



- a) Grundzustand:  $^1A_1$ , also Singulett- $A_1$ ; das geht bei  $d^6$ -Konf. im Oktaeder  
 + b) nur mit:  $\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow$  also low-spin;  $LFSE = 6 \cdot (-4Dq) = -24Dq$  in Hexaaquan Ruthenium(II); LS wg.  $g_H(\text{Ru})$
- c)  $\nu_1 = ^1A_1 \rightarrow ^1T_2$ ,  $\nu_2 = ^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ ,  $\nu_3 = ^1A_1 \rightarrow ^3T_1$   
 $\nu_1 + \nu_2$  sind Laporte-verboden und spinerlaubt (E passt dazu),  
 $\nu_3$  ist als Singulett  $\rightarrow$  Triplet-Anregung auch spinverboden (E klein).
- d)  $\nu_2$  ist der  $10Dq$ -Kandidat, man sieht aber, dass der Anstieg der roten gerade von  $^1T_1$  einen kleineren Anstieg als 1 hat.  $10Dq$  wird überwunden, aber Abstoßung zwischen e- wird kleiner, wenn 1e-Paar in  $t_{2g}$  beim Übergang zu  $\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$  entkoppelt wird.
- e)  $m_l = \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$  Summe der  $m_l$  für  $\uparrow: 0$   
 " " " " "  $\downarrow: 2$  }  $M_L = 2 \hat{=} D$   
 mit  $S=2$ :  $2S+1=5$ , also Quintett:  $^5D$

Bitte die Anmerkung auf der letzten Seite beachten!

- 3 Es stehen Ihnen wässrige Lösungen der Ionen in Spalte 1 der Tabelle zur Verfügung, außerdem verdünnte  $\text{NH}_3$ -Lösung ( $c = 1 \text{ mol L}^{-1}$ ), sowie Cyanid als Lösung oder Feststoff. (a) Tragen Sie in Spalte 2 das Produkt ein, das bei der Umsetzung der Ausgangslösung mit einem Überschuss an  $\text{NH}_3$ -Lösung entsteht? [10 P.] (b) Tragen Sie in Spalte 3 das Produkt ein, das bei der Umsetzung mit einem Überschuss Cyanid entsteht. Hier ist es egal, ob Sie die Ausgangslösung oder die Lösung aus Spalte 2 verwenden. [12 P.] (c) Beschreiben Sie die Struktur des Produktes, wenn Sie ein „•“ sehen, und geben Sie dessen Spin  $S$  an. [12 P.]

	+ $\text{NH}_3$	+ $\text{CN}^-$
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$	• $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 1	• $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ , $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ 2a,b
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ u.a.	• $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ 3
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ u.a. (n=5,6)	• $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ 4

- c) 1 OC-6,  $S=1$  wg.  $\uparrow \uparrow$   
 2a SP-4,  $S=0$  (low-spin- $d^8$ -Fall)  
 2b TBPY-5 od. SPY-5,  $S=0$  (18e)  
 3 T=4, auch Td ( $\text{sp}^3$ -Hybride in einem  $d^{10}$ -Fall,  $\text{Cu}^{\text{I}}!$ )  
 4 wie 3

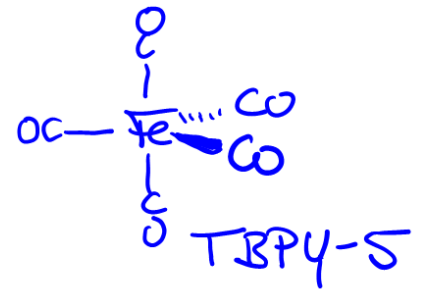
OC-6, etc. wg. der Kürze, in Worten ist auch ok.

- 4 (a)  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  (**1**) ist die Formel des einkernigen, elektroneutralen Carbonylkomplexes des Eisens. Benennen Sie die Verbindung, und erläutern Sie, warum fünf Liganden vorliegen. Benennen und skizzieren Sie die Struktur. [6 P.] (b) Formulieren Sie den Ablauf der „Hieber’schen Basereaktion“, der Umsetzung von **1** mit einer wässrigen  $\text{NaOH}/\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung. Benennen Sie das isolierbare Endprodukt. [6 P.] (c) In aprotischen Lösungsmitteln wie Dioxan kann **1** mit Natriummetall umgesetzt werden. Geben Sie den Namen, die Formel und die Struktur der gebildeten Komplexspezies an [6 P.]

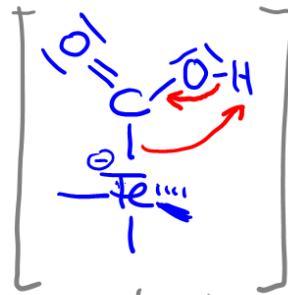
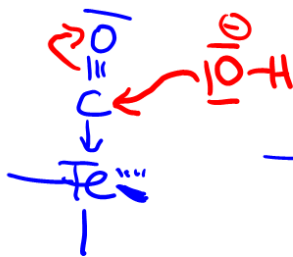
Viel Erfolg!

a) Pentacarbonyl Eisen (0)

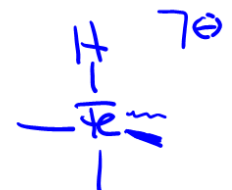
$\text{Fe}^{\pm 0} = d^8$ , mit  $5 \times 2e$  von 5 CO 18e



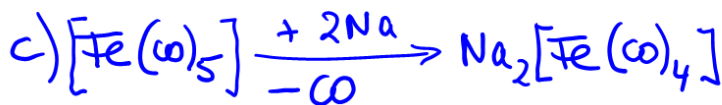
b)



instabil  
β-H-Eliminierung  
 $\text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3$



Tetracarbonylhydrido-  
ferrat(0)



$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ : Tetracarbonylferrat(-II)  
T=4, auch  $T_d$

Anmerkung zu Aufgabe 2:

Ich habe erst bei der Korrektur gesehen, dass das Tanabe-Sugano-Diagramm in den gedruckten Exemplaren viel undeutlicher war als im pdf. Bei der Punkteverteilung für 2c+d wurde dies berücksichtigt.