

## 2. Klausur zur Vorlesung **Koordinationschemie**, SS 2011

### Stichworte zur Lösung

- (a)**  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ : kleine  $g_M$ - und  $f_L$ -Werte:  $d^7$ -high-spin;  $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$ : kleiner  $g_M$ -, aber großer  $f_L$ -Wert:  $d^6$ -low-spin;  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ : bei  $d^3$  keine Unterscheidung in high- oder low-spin;  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ : kleine  $g_M$ - und  $f_L$ -Werte, Tetraederfeld:  $d^7$ -high-spin. **(b)** Hexa-aquacobalt(II)-Ion, Hexacarbonylisen(II)-Ion, Tris(oxalato)chromat(III)-Ion, Tetra-(thiocyanato)cobaltat(II)-Ion. **(c)**  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ :  $t_{2g}^5 e_g^2$  in  $O_h$ ;  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ :  $t_2^4 e^3$  in  $T_d$ . **(d)** Spin-only-Wert für  $3e^-$ :  $\mu = 3.87 \mu_B$ .
- (a)** Bei Zufuhr der Bindungsdissoziationsenergie homolytische Bindungsspaltung bei normaler Bindung (Atom- und Ionenbindung), heterolytische Spaltung bei koordinativer Bindung. **(b)** Reguläres  $\text{AlCl}_4$ -Tetraeder, Formulierung durch mesomere Grenzformeln. **(c)** Heterolytische Spaltung einer Al-Cl-Bindung:  $\text{Na}[\text{AlCl}_4] \rightarrow \text{NaCl} + \text{AlCl}_3$ .
- (a)** Tetrachloridoplatinat(II): diamagnetischer, quadratisch-planarer  $d^8$ -Komplex (großer  $g_M$ -Wert). Tetrachloridonickelat(II): paramagnetischer (schwach Jahn-Teller-verzerrter) tetraedrischer  $d^8$ -Komplex (kleine  $g_M$ - und  $f_L$ -Werte). **(b)** Im ersten Schritt resultiert  $[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]^-$ . Da ein Amminligand einen kleineren trans-Effekt ausübt als ein Chlorido-Ligand, erfolgt im nächsten Schritt die Zweitsubstitution in trans-Stellung zu einem Chloridoliganden, das Produkt ist Cisplatin.
- (a)** Die Unterschiede werden durch das spin-crossover-Phänomen hervorgerufen. Der low-spin-Fall ergibt die Konfiguration  $t_{2g}^6 e_g^{*0}$  ( $O_h$ ) mit großem  $10 Dq$ , der high-spin-Fall ergibt die Konfiguration  $t_{2g}^4 e_g^{*2}$  mit kleinerem  $10 Dq$ . Bei tiefer Temperatur ist der low-spin-Komplex zu erwarten (höher geordnete Form), bei Temperaturerhöhung nimmt die Unordnung zu, es resultiert der high-spin-Komplex. Im ls-Fall sind die anti-bindenden  $e_g^*$ -Orbitale unbesetzt, die Fe-N-Bindungsordnung ist höher, der Atomabstand daher kleiner. **(b)** Zur Spiegelbildisomere kommt fac/mer-Isomerie hinzu.