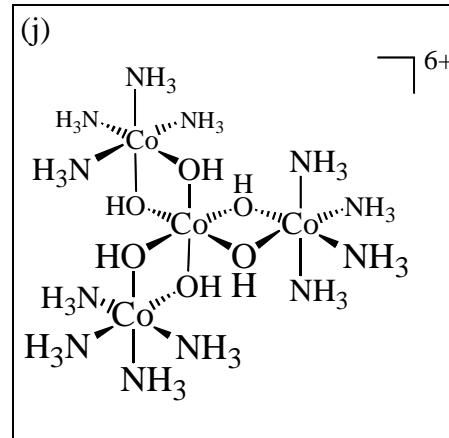


Modul Anorganische Chemie – 242. Koordinationschemie – Prof. C. Janiak
Übungsbogen 1 – Nomenklatur, Elektronenbilanz, Koordinationspolyeder

Aufgabe 1:

- Benennen Sie die nachstehenden Komplexverbindungen, mit Angabe der Oxidationszahl des Zentralatoms.
- Was ist die Metall-Valenzelektronenzahl?
- Geben Sie Gesamtvalenzelektronenzahl des Komplexes an.

- (a) $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)]\text{Cl}$,
- (b) $\text{K}[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$,
- (c) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$,
- (d) $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{N}_3)\text{NMe}_3]\text{CO}_3$,
- (e) $\text{Na}[\text{Sb}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_5]$,
- (f) $[\text{CuCl}_2\{\text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2\}_2]$,
- (g) $\text{Li}[\text{CrF}_4\text{O}]$,
- (h) $[\text{ReH}_9]^{2-}$,
- (i) $[\{\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\}_2(\mu\text{-Br})_2]$,
- (k) $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$



Aufgabe 2:

Geben Sie zu folgenden Komplexnamen

- die Summenformel,
- die Metall-d-Elektronenzahl und
- die Gesamtvalenzelektronenzahl an.

- (a) Diamidotetraamminnickel(III) methoxid,
- (b) Ammoniumdi(methylamin)tetrakis(thiocyanato-*N*)chromat(III),
- (c) Bis(hydrogensulfito)bis(1,10-phenanthrolin)eisen(II),
- (d) Ammindiiodido(pyridin)palladium(II),
- (e) Guanidiniumpentacyanidonitrosylferrat(II),
- (f) Tetra(μ_3 -iodido)tetrakis(trimethylplatin(IV)),
- (g) μ -Hydroxidobis[pentaammin-chrom(III)] pentachlorid

Aufgabe 3:

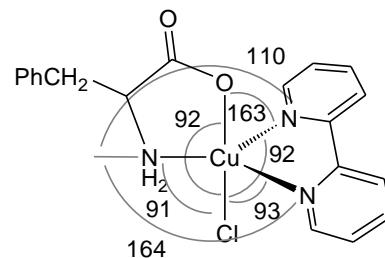
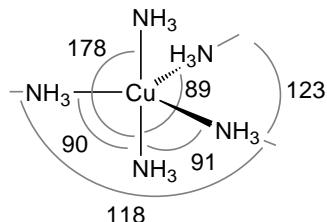
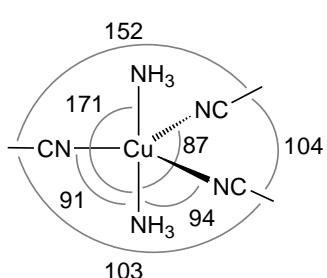
Zeichnen Sie die räumlichen Strukturen von folgenden Komplexen:

- Was ist die Metall-d-Elektronenzahl und die Gesamtvalenzelektronenzahl?

- (a) cis-Dichloridotetracyanidochromat(III),
- (b) mer-Triammintrichloridocobalt(III),
- (c) trans-Dichloridobis(trimethylphosphan)palladium(II),
- (d) fac-Triaquatrinitrocobalt(III).

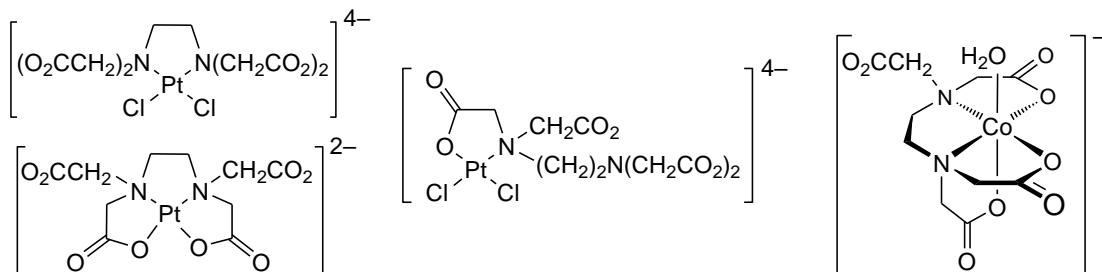
Aufgabe 4:

Geben Sie an, um was für eine Koordinationsgeometrie es sich bei den skizzierten Cu-Teilstrukturen um das Cu-Atom herum handelt.



Aufgabe 5:

Drücken Sie die unterschiedliche Bindungsart des EDTA-Liganden in den skizzierten Komplexen im Namen aus.



systematischer Name von EDTA^{4-} : (Ethan-1,2-diyldinitrilo)tetraacetato

Modul Anorganische Chemie – 242. Koordinationschemie – Prof. C. Janiak
Übungsbogen 2 – d-Konfiguration – Polyeder – Isomere

Aufgabe 1: Was ist das Koordinationspolyeder/die Koordinationsgeometrie in den folgenden Verbindungen (allg. Hinweis: Ergänzen Sie die Oxidationsstufe und d-Konfiguration des Metallatoms.)

Skizzieren Sie die Komplexe mit den Liganden.

a) TiCl_4 = "Titantetrachlorid"

(Zusatzfrage: Woher entscheiden Sie, dass es sich hier um einen Molekülkomplex und nicht um eine salzartige Festkörperverbindung handelt? – Ein Blick z.B. in einen Chemikalienkatalog hilft.)

b) $[\text{MoN}(\text{NPh}_2)_3]$ = Tris(diphenylamido)nitridomolybdän

c) $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3(\text{OSiMe}_3)]$ = Tris(t-butylimido)trimethylsiloxyrhodium oder
 $[\text{MnCl}(\text{N}^t\text{Bu})_3]$ = Chloridotris(t-butylimido)mangan

d) $[\text{Li}(\text{thf})_4] [\text{WCl}(\text{N-C}_6\text{H}_3-2,6-\text{iPr}_2)_3]$ = Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium chloridotris(2,6-diisopropylphenylimido)wolframat

e) $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{N=PPh}_3] [\text{Re}(\text{N-C}_6\text{H}_3-2,6-\text{iPr}_2)_3]$ = Bis(triphenylphosphino)iminium tris(2,6-diisopropylphenylimido)rhenat

f) $[\text{Os}(\text{N-C}_6\text{H}_3-2,6-\text{iPr}_2)_3]$ = Tris(2,6-diisopropylphenylimido)osmium

g) $[\text{V}(\text{NMe}_2)_3(\text{N-C}_6\text{H}_3-2,6-\text{iPr}_2)]$ = (2,6-Diisopropylphenylimido)tris(dimethylamido)-vanadium

h) $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_4][\text{BPh}_4]$ = Tetrakis(triphenylphosphan)gold tetraphenylborat

i) $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2)_2]$ = Bis{bis(diisopropylphosphino)ethan}nickel

j) $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ = Bis{bis(diphenylphosphino)ethan}palladium bis(trifluormethansulfonat)

k) $[\text{Pt}(\text{PF}_2\text{R})_4]$ ($\text{R} = 2,5\text{-dimethyl-2-H-1,2,3-diazaphosphol-4-yl}$) = Tetrakis{difluor(2,5-dimethyl-2-H-1,2,3-diazaphosphol-4-yl)phosphane}platin

l) $[\text{Ni}(\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PEt}_2)_2](\text{PF}_6)_2$ = Bis{bis(dimethylphosphino)ethan}nickel bis(hexafluorophosphat)

Aufgabe 2: Welche der Verbindungen von **Übungsbogen 1**, **Aufgabe 1** und **Aufgabe 2** können in mehreren isomeren Formen existieren?

Zeichnen/Skizzieren Sie diese Isomere.

Modul Anorganische Chemie – 242. Koordinationschemie – Prof. C. Janiak
Übungsbogen 3 – Kristallfeld-Theorie

Aufgabe 1: Schätzen Sie die Größe der Oktaeder-Kristall/Ligandenfeldaufspaltung für die folgenden Komplexe nach $\Delta_O = f \times g$ ab:

- [CrCl₂(CN)₄]³⁻
- [CoCl₃(NH₃)₃]
- [Cr(NCS)₃(en)H₂O]
- [Mn(SCN)₂(bipy)₂]

Tabelle. f - und g -Werte von ausgewählten Liganden und Metallionen.

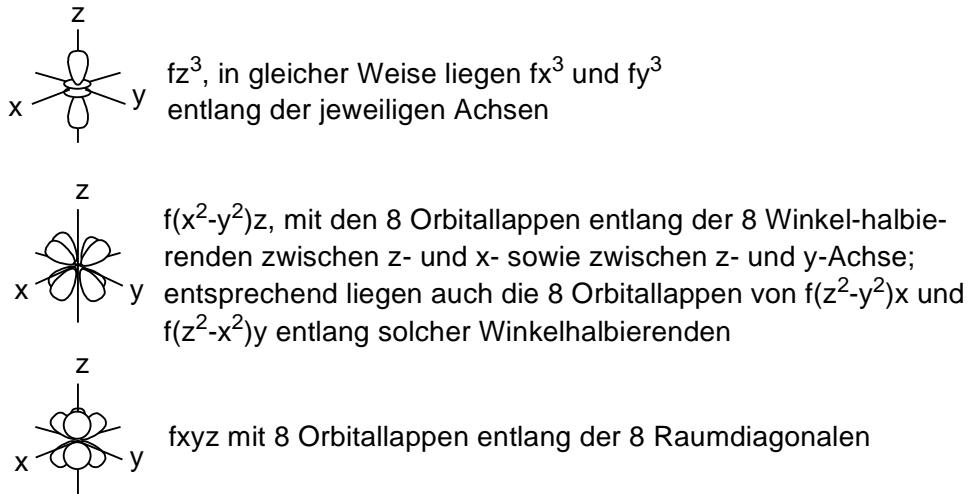
Ligand	f	Ligand	f	Metallion g [cm ⁻¹]	Metallion g [cm ⁻¹]
6 Br ⁻	0.72	6 NCS ⁻	1.02	V ²⁺	12 000
6 SCN ⁻	0.73	6 py	1.23	Mn ²⁺	8 000
6 Cl ⁻	0.78	6 NH ₃	1.25	Co ²⁺	9 300
6 F ⁻	0.9	3 en	1.28	Ni ²⁺	8 700
6 H ₂ O	1.00	3 bipy	1.33	Ru ²⁺	20 000
		6 CN ⁻	1.7	Cr ³⁺	17 400
				Fe ³⁺	14 000
				Co ³⁺	18 200
				Rh ³⁺	27 000
				Ir ³⁺	32 000
				Mn ⁴⁺	23 000
				Pt ⁴⁺	36 000

Aufgabe 2: Leiten Sie die Kristallfeldaufspaltung für eine trigonale Bipyramide als Koordinationspolyeder her.

Aufgabe 3: Wie stellt sich die Kristallfeldaufspaltung beim Würfel als Koordinationspolyeder dar?

Aufgabe 4: Skizzieren Sie den erwarteten Kurvenverlauf für die Radien von zweiwertigen 3d-Metallionen mit low-spin Konfiguration.

Aufgabe 5: Leiten Sie die Aufspaltung der f-Orbitale im oktaedrischen Kristallfeld her. (Für eine Abbildung aller sieben f-Orbitale siehe C. Becker, *J. Chem. Ed.* **1964**, 41, 358.)



Aufgabe 6: Zeigen Sie, dass man für ein D_{3h}-symmetrisches MnF₃-Molekül eine Jahn-Teller-Verzerrung erwarten sollte.

Aufgabe 7: Man kennt bei Chrom(II)-Komplexen mit Halogenido-, O- und O/N-Donorliganden stabile quadratisch-planare Komplexe. Erklären Sie das Zustandekommen dieses Koordinationspolyeders für Cr(II).

Modul Anorganische Chemie – 242. Koordinationschemie – Prof. C. Janiak
Übungsbogen 4 – UV-Vis-Spektroskopie

Tabelle: Korrelation von absorbiertem Wellenlängenbereich und Farbe beim sichtbaren Spektrum.

absorbiertes Licht Wellenlänge λ [nm]	Wellenzahl $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ [cm ⁻¹]	Lichtfarbe	sichtbare Komplexfarbe
< 400	> 25 000	ultraviolett	
400-435	25 000-22 988	violett	gelb/grün
435-480	22 988-20 833	blau	gelb
480-490	20 833-20 408	grün-blau	orange
490-500	20 408-20 000	blau-grün	rot
500-565	20 000-17 699	grün	rot-violett
565-590	17 699-16 949	gelb	blau
590-610	16 949-16 393	orange	grün-blau
610-680	16 393-14 705	rot	blau-grün
680-700	14 705-14 285	rot-violett	grün
> 780	< 12 820	infrarot	

Aufgabe 1: Ordnen Sie den drei Cobaltkomplexen



die richtige Komplexfarbe aus "gelb", "rot-violett" und "rot" zu (Begründung).

In welchem Wellenlängen/Wellenzahl-Bereich sollte das Absorptionsmaximum im sichtbaren Bereich liegen?

Aufgabe 2: Ordnen Sie die Farben "rot-violett" und "grün" den beiden Chromkomplexen $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ und $[\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ zu. Begründung?

Aufgabe 3: Ordnen Sie die Farben "blau" und "rot" den beiden Cobaltkomplexen $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ und $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ zu.

Aufgabe 4: Es gibt einen roten und einen gelben Komplex mit der Formel $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ als ein Beispiel für Bindungsisomerie. Der Farbunterschied hängt mit der Anbindung des ambidenten NO_2^- -Liganden über das Stickstoff- oder das Sauerstoff-Donoratom zusammen. Geben Sie mit Hilfe der Kristalfeldtheorie unter Zuhilfenahme der spektrochemischen Reihe eine Zuordnung der Nitrito-N- und -O-Form zu den beiden Komplexen.

Aufgabe 5: Diamagnetische Komplexe von Cobalt(III), wie z.B. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ und $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ sind orange bis gelb. Im Gegensatz dazu sind die paramagnetischen Komplexe $[\text{CoF}_6]^{3-}$ und $[\text{CoF}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ blau.

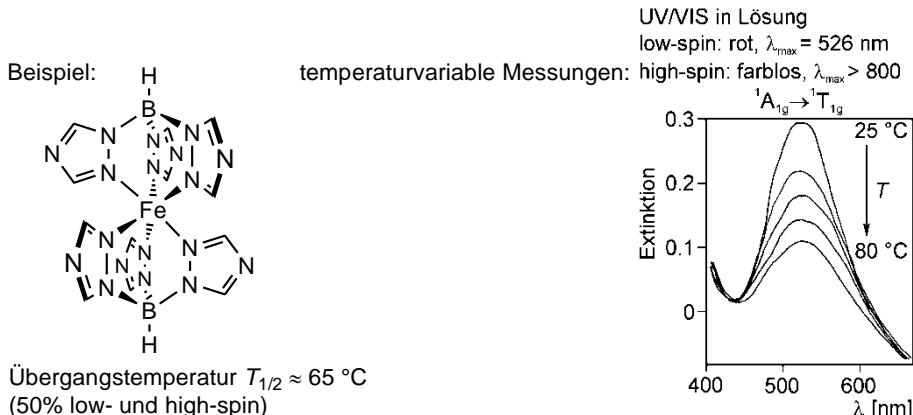
(a) Erklären Sie qualitativ die Farbunterschiede!

(b) Berechnen Sie die Lage der Absorptionsbande (soweit möglich mit $\Delta_\text{o} = f \times g$ aus Tabelle im 3. Übungsbogen) und vergleichen Sie diese mit der Komplexfarbe.

Aufgabe 6: Die Verbindung $\{\text{HB}(\text{triazolyl})_3\}\text{Fe}$, Bis{tris(triazolyl)borato}eisen(II) zeigt ein so genanntes Spincrossover-/Spinübergangsverhalten, d.h. der Spinzustand des Eisenatoms ändert sich von low-spin zu high-spin.

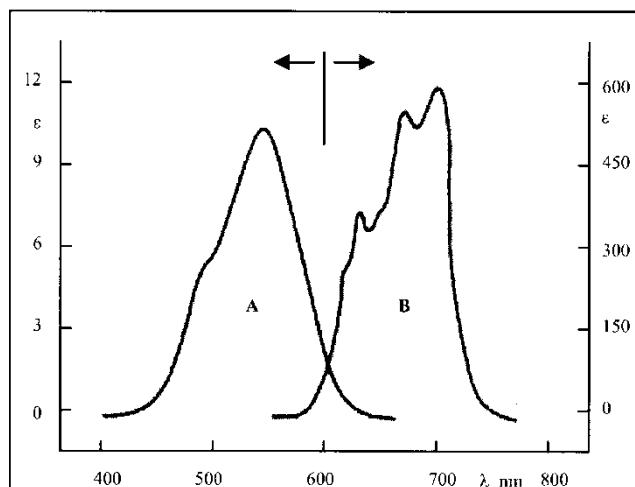
Erklären Sie qualitativ die Abnahme der Extinktion des d→d-Absorptionsmaximums bei 526 nm (Abb. nächste Seite) mit steigender Temperatur.

Modul Anorganische Chemie – 242. Koordinationschemie – Prof. C. Janiak
Übungsbogen 4 – UV-Vis-Spektroskopie



Aufgabe 7: Im Bild sind die Absorptions-spektren im sichtbaren (Vis-)Bereich für $[CoCl_4]^{2-}$ und $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ gezeigt.

Ordnen Sie die Spektren den Komplexverbindungen zu.
Welche Struktur folgt aus den Absorptions-spektren?



Aufgabe 8: Welcher Term beschreibt in jeder der gegebenen Termgruppen den Grundzustand? Wie hoch ist die Gesamtentartung dieses Grundzustandes?

- (a) 1G , 3P , 3F , 1S , 1D
- (b) 2H , 2D , 4P , 2P , 2G , 2F , 4F
- (c) 3H , 1I , 1F , 3P , 3G , 1G , 3F , 5D , 3D , 1S , 1D
- (d) 4F , 2G , 2D , 4P , 6S , 4G , 4D , 2I , 2H , 2F , 2P , 2S

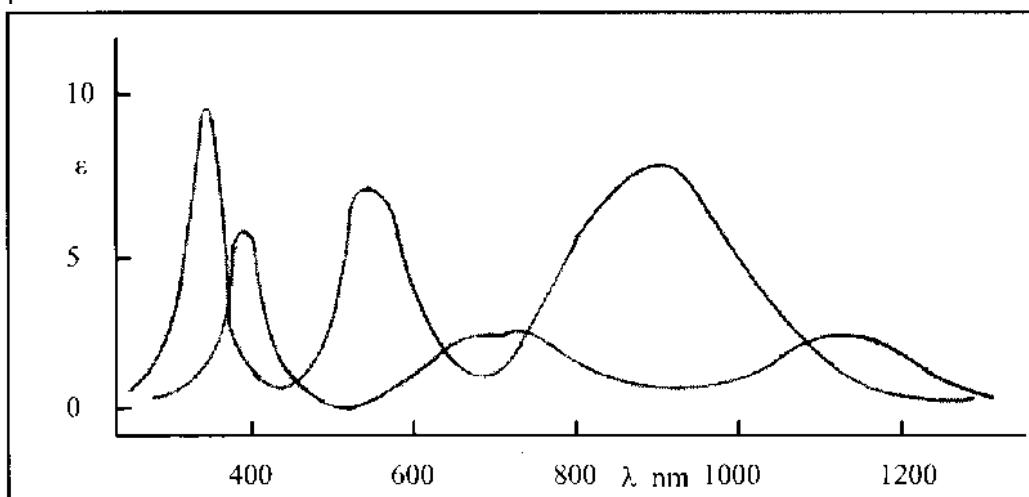
Aufgabe 9:

Finden Sie zu folgenden Paaren von LS-Quantenzahlen die Russell-Saunders Termsymbole!
Wie groß ist die Gesamtentartung des Terms?

- (a) (6;0)
- (b) (3;1/2)
- (c) (1;3/2)
- (d) (0;0)
- (e) (4;1)
- (f) (2;2)

Modul Anorganische Chemie – 242. Koordinationschemie – Prof. C. Janiak
Übungsbogen 4 – UV-Vis-Spektroskopie

Aufgabe 10: Gegeben sind die beiden Spektren in der nachfolgenden Abbildung mit je drei Absorptionsbanden:



Schätzen Sie die Lage der Banden in nm (Wellenlänge) ab.

Was ist die zugehörige Wellenzahl $\tilde{\nu}$?

Welches Spektrum gehört zu welchem Nickelkomplex: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$?

Ordnen Sie die drei Absorptionsbanden den Elektronenübergängen zu und benennen Sie die Übergänge.

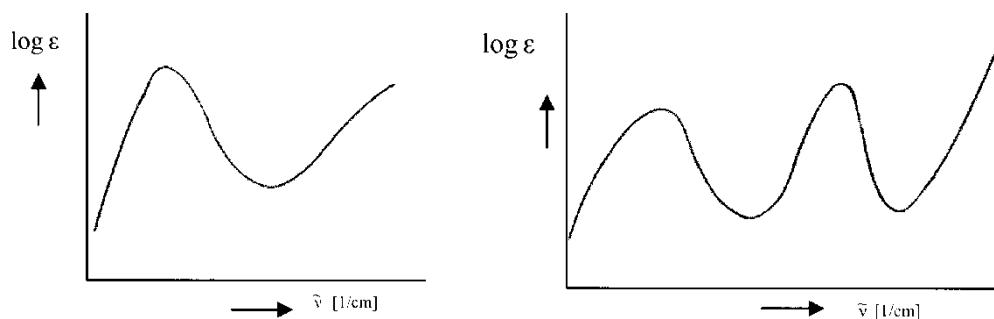
Wie groß ist die Oktaederaufspaltung ($10Dq = \Delta_0$) für jeden der beiden Komplexe?

Welche Farbe besitzen die Komplexe jeweils (Begründung)?

Aufgabe 11: Welches Spektrum ist repräsentativ für $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ und $[\text{CoF}_6]^{3-}$ und welches für die übrigen Co^{3+} -Komplexe und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$?

Welche magnetischen Eigenschaften sind für diese Komplexe zu erwarten?

Skizzieren Sie das Termdiagramm mit den relevanten Termen, zeichnen Sie die Übergänge ein und benennen Sie diese.



Aufgabe 12:

Über die Beziehung

$$(1-B/B_f) \approx h(n\text{Ligand}) \times k(\text{Metall})$$

kann anhand der nachfolgenden Tabelle die Verringerung des B -Wertes des freien Ions zum B' -Wert im Komplex und damit die Elektronendelokalisierung abgeschätzt werden.

Je kleiner B' ist, desto größer ist die Elektronendelokalisierung.

Modul Anorganische Chemie – 242. Koordinationschemie – Prof. C. Janiak
Übungsbogen 4 – UV-Vis-Spektroskopie

Tabelle Quantifizierte nephelauxetische Reihen für Liganden und Metallionen.

Ligand	<i>h</i>	Metallion	<i>k</i>
6F ⁻	0.8	Mn ²⁺	0.07
6H ₂ O	1.0	V ²⁺	0.1
6NH ₃	1.4	Ni ²⁺	0.12
3en	1.5	Cr ³⁺	0.20
6Cl ⁻	2.0	Fe ³⁺	0.24
6CN ⁻	2.1	Rh ³⁺ , Ir ³⁺	0.28
6Br ⁻	2.3	Co ³⁺	0.33
6N ₃ ⁻	2.4	Mn ⁴⁺	0.5
6I ⁻	2.7	Pt ⁴⁺	0.6
		Ni ⁴⁺	0.8

(a) Berechnen Sie den *B*-Wert für den [Co(CN)₆]³⁻-Komplex und vergleichen Sie ihn mit dem *B*-Wert des freien Co³⁺-Ions von 1100 cm⁻¹.

(b) Wie groß ist die nephelauxetische Reduktion des *B*-Wertes von freiem Ni²⁺ im Hexaammin-Nickel-Komplex?

Welcher der beiden Liganden, CN⁻ oder NH₃ ist stärker elektronendelokalisierend? Wie können Sie das qualitativ plausibel erklären?

Modul Anorganische Chemie – 242. Koordinationschemie – Prof. C. Janiak
Übungsbogen 5 – Stabilität, Reaktivität und M–M-Bindung

Aufgabe 1:

$\text{Co}^{2+}(\text{aq})$ bildet einen tetraedrischen $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ -Komplex bei der Behandlung mit konz. HCl; $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ bildet unter den gleichen Bedingungen keinen analogen Komplex. Erklärung?

Aufgabe 2: Das Normalpotential E^0 für das Redoxpaar $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{2+}$ ist sehr viel positiver als das für die Paare $\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}^{2+}$ oder $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$. Erklärung?
(E° -Werte für $\text{Mn}^{3+/2+}$: +1.56 V; $\text{Fe}^{3+/2+}$: +0.77 V; $\text{Cr}^{3+/2+}$: -0.41 V)

Aufgabe 3: Die Gleichgewichtskonstante $\log\beta$ für $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ist 35. Berechnen Sie die freie Reaktionsenthalpie ΔG°_{298} für die Reaktion
 $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 6 \text{CN}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

Aufgabe 4: Definieren Sie die Komplexbildungskonstante (Stabilitätskonstante) für die Komplexe
a) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

b) $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$

c) $[\text{AuCl}_4]^-$

d) $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$

e) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

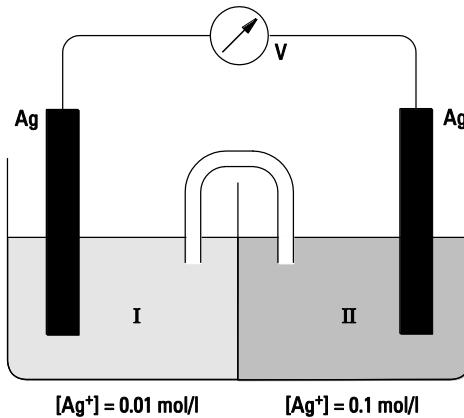
f) $[\text{Cr}(\text{EDTA})]^{2-}$

Aufgabe 5: AgBr wird durch eine Lösung von Natriumthiosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Fixiersalz) aufgelöst. Es bildet sich das komplexe Ion $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$. Durch NH_3 -Lösung wird AgBr nicht aufgelöst. Welcher der beiden Komplexe $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ oder $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ besitzt die größere Stabilitätskonstante?

Aufgabe 6: Berechnen Sie die EMK für die abgebildete Konzentrationskette.

a) In den Reaktionsraum I wird NH_3 gegeben. Warum wird die Potentialdifferenz größer?

b) Wie verändert sich die Spannung, wenn noch zusätzlich $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Ionen in den Reaktionsraum I gebracht werden?



Aufgabe 7: Au^{3+} bildet mit Cl^- den Komplex $[\text{AuCl}_4]^-$. Was hat die Existenz dieses Komplexes damit zu tun, dass sich Gold nicht in Salpetersäure, aber in einem Gemisch aus Salpetersäure und Salzsäure (Königswasser) löst?

Modul Anorganische Chemie – 242. Koordinationschemie – Prof. C. Janiak
Übungsbogen 5 – Stabilität, Reaktivität und M–M-Bindung

Aufgabe 8: Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion (en = Ethyldiamin)

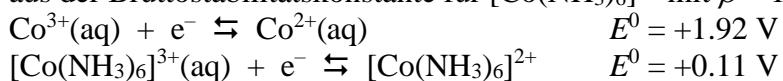
$3 \text{ en} + [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+} + 6 \text{ NH}_3$	
Komplex	β
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	10^9
$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	10^{18}

Aufgabe 9: Warum ist der Cyanidokomplex von Ag^+ , $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, in stark saurer Lösung im Gegensatz zum Chloridokomplex $[\text{AgCl}_2]^-$ instabil, obwohl seine Komplexbildungskonstante mit 10^{21} wesentlich größer ist als die des Chloridokomplexes mit 10^5 ?

Aufgabe 10:

- a) Welches komplexe Anion der beiden Blutlaugensalze ist das (thermodynamisch) stabilere (Formeln der Anionen)?
- b) Warum ist in wässriger Lösung für Eisen-Ionen die Oxidationsstufe +2 instabiler als +3?

Aufgabe 11: Berechnen Sie die Bruttostabilitätskonstante β für $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ in wässriger Lösung aus der Bruttostabilitätskonstante für $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ mit $\beta = 10^5$ und



Aufgabe 12: Gegeben sind die beiden Chrom-EDTA-Komplexe mit ihren Stabilitätskonstanten (EDTA = Ethyldiamin-tetraacetat)



Welcher Komplex der stabilere und warum (mit Begründung über die Komplexformel)?

Welche Isomerie ist bei den Cr-EDTA-Komplexen möglich? (korrekte Skizze oder Benennung)

Welche Besonderheit beim Koordinationspolyeder ist für den $[\text{Cr(EDTA)}]^{2-}$ -Komplex zu erwarten?

Aufgabe 13:

- a) Stellen Sie selektiv das *cis*- und *trans*-Isomer von $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)]^-$ aus $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ dar.
- b) Welche Produkte entstehen bei der Umsetzung von $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ mit PEt_3 ?
- c) Was müssen die Edukte sein, damit man *cis*- und *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ jeweils in einer zweistufigen Synthese selektiv darstellen kann?

Aufgabe 14: Die Verbindung $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ kann in der Reaktion von $[\text{Co}(\text{NCS})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ mit $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ zu $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ und $\text{Co}^{2+}(\text{aq})$ als Intermediat detektiert werden. Was schließen Sie daraus für den Reaktionsmechanismus?

Aufgabe 15:

a) Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante für die outer-sphere Reduktion von $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ durch $[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{2+}$ und vergleichen Sie sie mit dem experimentellen Wert von $64 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

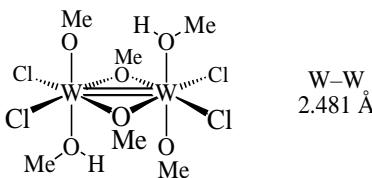
Die Geschwindigkeitskonstanten für die Selbsttauschreaktion sind für Co-bipy

$k_1 = 9.0 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ und für Co-terpy $k_2 = 48 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Die Gleichgewichtskonstante für die gesuchte Reaktion beträgt $K = 3.57$.

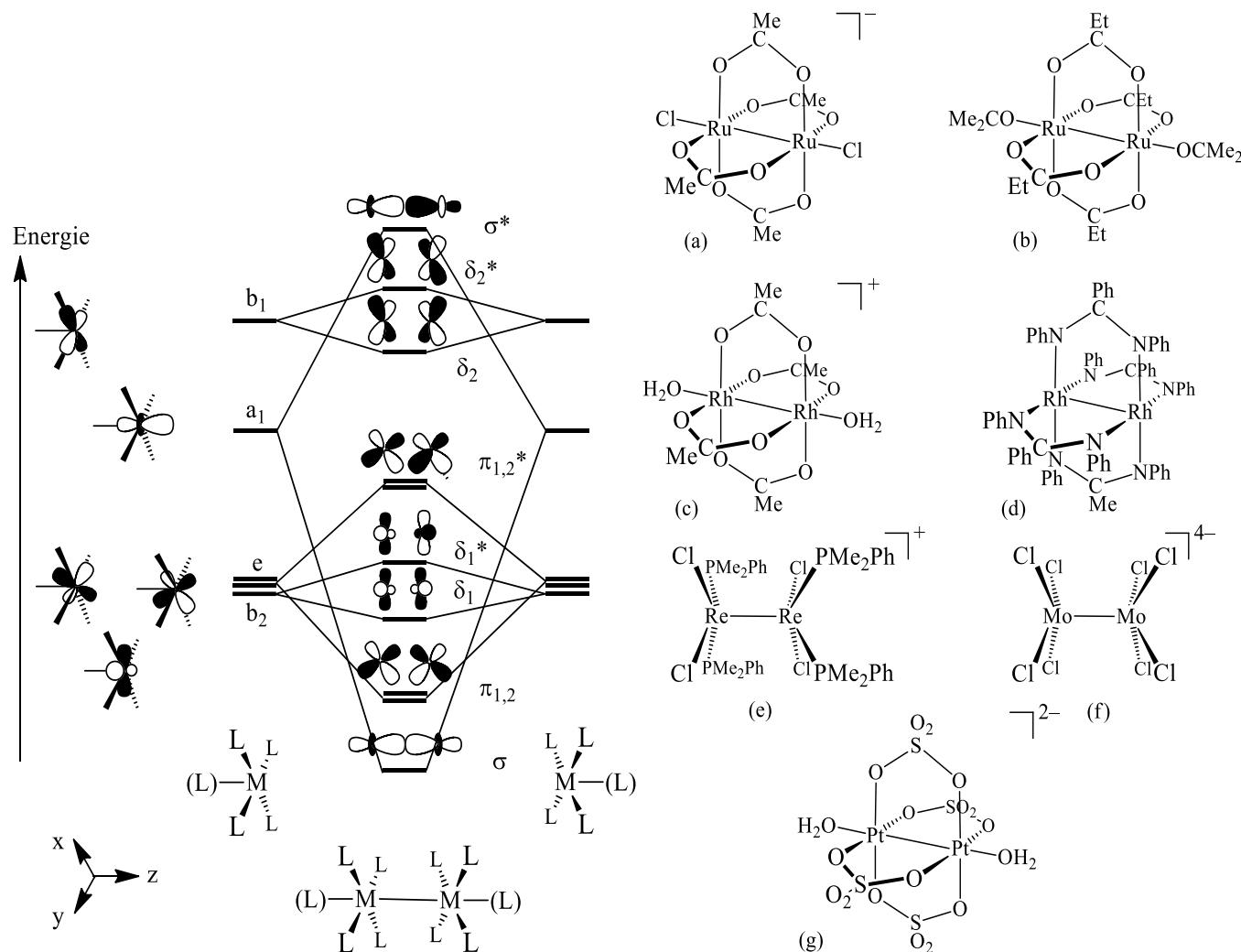
b) Was ist die Reaktionsgeschwindigkeit für den Elektronentransfer, wenn mit obigen Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 für eine Gesamtreaktion $\Delta E^\circ = 1.00 \text{ V}$ ist?

Aufgabe 16: Deuten Sie die Zunahme der C-N-Schwingungsfrequenz von 1910 über 2065 nach 2077 cm^{-1} in der Reihe der Vanadiumkomplexe $[\text{V}(\text{CN})_6]^{n-}$ von $n = 5$ über 4 nach 3.

Aufgabe 17: Zeichnen Sie in Anlehnung an die in der Vorlesung vorgestellten MO-Abbildungen für zweikernige Metallkomplexe (s. auch nachfolgende Aufgabe) ein Wechselwirkungsdiagramm zur Beschreibung der Metall-Metall-Bindungen im zweikernigen Wolframkomplex:



Aufgabe 18: Ermitteln Sie auf der Basis des nachfolgenden MO-Diagramms die d-Elektronenkonfiguration und damit die Metall-Metall-Bindungsordnung für die gezeigten Komplexe: (Die Striche zwischen den Metallatomen sollen hier nur das Vorliegen einer Metall-Metall-Bindung andeuten, aber keine Aussage zur Bindungsordnung treffen.)

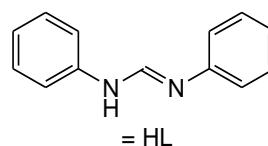


Aufgabe 19:

Der Komplex $[V_2L_4]$, mit $HL = N,N'$ -diphenylformimidamid (siehe Skizze) ist diamagnetisch. Jeder Ligand L^- bildet einen verbrückenden N,N' -Donor, derart, dass der Komplex strukturell den Komplexen vom Typ $[Cr_2(O_2CR)_4]$ ähnlich ist.

Was ist die Metall-Metall-Bindungsordnung in $[V_2L_4]$?

Die Reaktion von $[V_2L_4]$ mit KC_8 in THF führt zur Bildung von $K(THF)_3[V_2L_4]$. Wird die V–V-Bindungslänge zu- oder abnehmen?



Modul Anorganische Chemie – 242. Koordinationschemie – Prof. C. Janiak
Übungsbogen 5 – Stabilität, Reaktivität und M–M-Bindung

Aufgabe 20:

Die räumliche Struktur von Komplexen ist wichtig.

Skizzieren Sie ohne Vorlage einen Komplex

- a) mit tetraedrischer Koordination,
- b) mit oktaedrischer Koordination,
- c) mit trigonal-bipyramidaler Koordination,
- d) mit trigonal-prismatischer Koordination,

so dass die räumliche Liganden-Anordnung klar erkennbar ist!

Aufgabe 21:

Bei einigen Koordinationspolyedern sind Metall-zentrierte optische Isomere möglich.

- a) Was ist eine wichtige Randbedingung für die Isolierung von optischen Isomeren bei Metallkomplexen?
- b) Für welche Koordinationspolyeder sind Metall-zentrierte optische Isomere relevant?
- c) Skizzieren Sie für zwei relevante Koordinationsgeometrien deutlich die enantiomeren Formen, so dass man die Bild-Spiegelbild-Beziehung erkennt.

Aufgabe 22:

Es soll eine 10^{-2} mol/L Lösung des Komplexes $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ hergestellt werden.

Wieviel mg der Verbindung müssen Sie in 50 mL Wasser lösen?

Aufgabe 23:

Aus Eisen(II)-sulfat heptahydrat soll der Tris(2,2'-bipyridin)eisen(II)-sulfat Komplex synthetisiert werden. Sie wollen etwa 250 mg Produkt erhalten und nehmen an, dass die Reaktion mit 75%-iger Ausbeute verlaufen wird. Wie müssen Ihre Ansätze bei einer stöchiometrischen Reaktion aussehen?

Aufgabe 24:

Sie brauchen für UV-Vis-Messungen 2 mL einer Lösung der Konzentration 10^{-4} mol/L.

Sie haben ca. 20 mL einer Lösung der Konzentration 10^{-2} mol/L.

Wie verdünnen Sie unter Beachtung von Genauigkeit, Fehlerminimierung und Praktikabilität?

Aufgabe 25:

Es wurden 630 mg eines Liganden L mit der Molmasse 180.21 g/mol hergestellt.

Die gesamte Menge des Liganden L soll mit Nickel(II)-chlorid hexahydrat zu einem 2 : 1 (Ligand : Metall) Komplex der Formel $[\text{NiCl}_2(\text{L})_2]$ umgesetzt werden.

- a) Berechnen Sie den stöchiometrischen Ansatz.
- b) Es werden 442 mg Produkt erhalten. Was ist die prozentuale Ausbeute?