

Kapitel 22

Chemie von Koordinationsverbindungen

Einführung in Metallkomplexe

22.1

(a) Definieren Sie die kursiv dargestellten Ausdrücke des folgenden Satzes: Es liegt ein *Metallkomplex* mit der *Koordinationszahl* 6 und vier H_2O - und zwei NH_3 -*Liganden* vor. (b) Warum ist die Bildung einer Metall-Ligand-Bindung ein Beispiel einer Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung?

22.2

Ein Komplex wird als $\text{NiBr}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ dargestellt. (a) Welche Oxidationszahl hat das Ni-Atom in diesem Komplex? (b) Welche Koordinationszahl hat dieser Komplex wahrscheinlich? (c) Wie viel Mol AgBr fallen bei einer Behandlung dieses Komplexes mit überschüssigem AgNO_3 (aq) pro Mol des Komplexes aus?

22.3

Geben Sie für die folgenden Komplexe die Koordinationszahl und die Oxidationszahl des Metalls an:

- (a) $\text{Na}_2[\text{CdCl}_4]$
- (b) $\text{K}_2[\text{MoOCl}_4]$
- (c) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
- (d) $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
- (e) $\text{K}_3[\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$
- (f) $[\text{Zn}(\text{en})_2]\text{Br}_2$

22.4

Geben Sie für die folgenden Komplexe die Koordinationszahl und die Oxidationszahl des Metalls an:

- (a) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- (b) $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Br}_2$
- (c) $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$
- (d) $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$
- (e) $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$
- (f) $[\text{Cu}(\text{bipy})_2]\text{I}$

22.5

Bestimmen Sie für die Komplexe aus der vorstehenden Aufgabe die Anzahl und die Art der Donoratome.

Mehrzählige Liganden; Nomenklatur

22.6

(a) Worin besteht der Unterschied zwischen einem einzähligen und einem zweizähligen Liganden? (b) Wie viele zweizählige Liganden werden benötigt, um die Koordinationssphäre eines Komplexes mit der Koordinationszahl sechs zu füllen? (c) Ein bestimmtes Molekül dient als dreizähliger Ligand. Was wissen Sie aufgrund dieser Aussage über das Molekül?

22.7

Mehrzählige Liganden variieren hinsichtlich der Anzahl der von ihnen besetzten Koordinationspositionen. Identifizieren Sie in den folgenden Verbindungen den mehrzähligen Liganden und geben Sie an, wie viele Koordinationspositionen dieser wahrscheinlich jeweils besetzt:

- (a) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(o\text{-phen})]\text{Cl}_3$
- (b) $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}$
- (c) $[\text{Cr}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$
- (d) $[\text{Zn}(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_2$

22.8

(a) Was bedeutet der Begriff *Chelateffekt*? (b) Welcher thermodynamische Faktor ist im Allgemeinen für den *Chelateffekt* verantwortlich? (c) Warum werden mehrzählige Liganden oft als *Trennreagenzien* bezeichnet?

22.9

Geben Sie die Formeln der folgenden Verbindungen an. Achten Sie dabei darauf, zur Angabe der Koordinationssphäre Klammern zu verwenden:

- (a) Hexaamminchrom(III)nitrat
- (b) Tetraammincarbonatokobalt(III)sulfat
- (c) Dichlorobis(ethylen-diamin)platin(IV)bromid
- (d) Kaliumdiaquatetrabromovanadat(III)
- (e) Bis(ethylen-diamin)zink(II)tetraiodomercurat(II)

22.10

Geben Sie die Formeln der folgenden Verbindungen an. Achten Sie dabei darauf, zur Angabe der Koordinationssphäre Klammern zu verwenden:

- (a) Pentaquaaiodomangan(III)perchlorat
- (b) Tris(bipyridin)ruthenium(II)nitrat
- (c) Dichlorobis(*ortho*-phenanthrolin)rhodium(III)-sulfat
- (d) Natriumdiammintetrabromochromat(III)
- (e) Tris(ethylen-diamin)kobalt(III)tris(oxalato)-ferrat (II)

22.11

Geben Sie die Namen der folgenden Verbindungen an. Verwenden Sie dabei die Standardnomenklatur für Koordinationsverbindungen:

- (a) $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
- (b) $\text{K}_2[\text{TiCl}_6]$
- (c) MoOCl_4
- (d) $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{Br}_2$

Isomerie

22.12

Veranschaulichen Sie durch die Angabe der Formeln oder Strukturen von einem der drei Komplexe

- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}$
- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{ONO})_2]$
- cis*- $[\text{V}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$

die Begriffe (a) geometrische Isomerie, (b) Bindungs-isomerie, (c) optische Isomerie und (d) Ionisations-isomerie.

22.13

Es wird ein Komplex mit der Formel MA_2B_2 und der Koordinationszahl vier hergestellt. Wie sich herausstellt, hat der Komplex zwei Isomere. Kann aus dieser Information abgeleitet werden, ob der Komplex

quadratisch-planar oder tetraedrisch aufgebaut ist? Wenn dies der Fall sein sollte, welche Struktur hat dann der Komplex?

22.14

Zeichnen Sie die *cis*- und *trans*-Isomere des Ions $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2+}$. Sind die Isomere chiral? Zeichnen Sie gegebenenfalls die beiden Enantiomere.

22.15

Zeichnen Sie alle möglichen Stereoisomere von (a) tetraedrischem $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$, (b) quadratisch-planarem $[\text{IrCl}_2(\text{PH}_3)_2]^-$ und (c) oktaedrischem $[\text{Fe}(\text{o-phen})_2\text{Cl}_2]^+$.

Farbe; Magnetismus; Kristallfeldtheorie

22.16

(a) Geben Sie auf 100 nm genau die längste und kürzeste Wellenlänge sichtbaren Lichts an. (b) Was ist mit dem Ausdruck *Komplementärfarbe* gemeint? (c) Welche Bedeutung haben Komplementärfarben für das Verständnis der Farben von Metallkomplexen? (d) Wenn ein Komplex Licht bei 610 nm absorbiert, welchen Wert hat dann die absorbierte Energie in kJ/mol?

22.17

In der Kristallfeldtheorie werden Liganden als negative Punktladungen betrachtet. Worauf beruht diese Annahme und welche Annahmen impliziert sie hinsichtlich der Natur der Metall-Ligand-Bindungen?

22.18

Erklären Sie, warum die Orbitale d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} bei Anwesenheit einer oktaedrischen Anordnung der Liganden um das zentrale Metallion energetisch niedriger liegen als die Orbitale d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$.

22.19

(a) Zeichnen Sie ein Diagramm, aus dem die Definition der *Kristallfeldaufspaltungsenergie* (Δ) eines oktaedrischen Kristallfelds hervorgeht. (b) Welcher Zusammenhang gilt in einem d^1 -Komplex zwischen der Größe von Δ und der Energie des $d-d$ -Übergangs? (c) Berechnen Sie Δ in kJ/mol für einen d^1 -Komplex mit einem Absorptionsmaximum bei 590 nm.

22.20

Erklären Sie, warum viele Cyano-Komplexe zweiwertiger Übergangsmetallionen gelb, viele Aqua-Komplexe dieser Ionen dagegen blau oder grün sind.

22.21

Das Ion $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ist grün, das Ion $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ dagegen dunkelviolet. Welche Farbe wird von den jeweiligen Ionen hauptsächlich absorbiert? Welches Ion absorbiert das Licht mit der kürzeren Wellenlänge? Stimmen Ihre Schlussfolgerungen mit der spektrochemischen Reihe überein?

22.22

Geben Sie die Anzahl der d -Elektronen der zentralen Metallionen der folgenden Komplexe an:

- (a) $\text{K}_3[\text{TiCl}_6]$, (b) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$,
(c) $[\text{Ru}(\text{en})_3]\text{Br}_3$, (d) $[\text{Mo}(\text{EDTA})]\text{ClO}_4$,
(e) $\text{K}_3[\text{ReCl}_6]$.

22.23

Geben Sie die Elektronenkonfigurationen des Atoms und der $2+$ -Ionen der folgenden Metalle an: (a) Mn, (b) Ru und (c) Rh. Zeichnen Sie die Energieniveaudiagramme der d -Orbitale in einem oktaedrischen Kristallfeld und geben Sie die Besetzungen der Orbitale mit d -Elektronen in den $2+$ -Ionen an. Gehen Sie dabei von einem Komplex mit starkem Kristallfeld aus. Wie viele freie Elektronen liegen jeweils vor?

22.24

Zeichnen Sie die Energieniveaudiagramme der folgenden Komplexe unter dem Einfluss des Kristallfelds und geben Sie die jeweiligen d -Elektronenkonfigurationen an:

- (a) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (vier freie Elektronen),
(b) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (High-Spin),
(c) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (Low-Spin),
(d) $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ (Low-Spin),
(e) $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ und (f) $[\text{NiF}_6]^{4-}$.

22.25

Der Komplex $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ enthält fünf freie Elektronen. Zeichnen Sie das Energieniveaudiagramm der d -Orbitale und geben Sie die d -Elektronenkonfi-

guration des Komplexions an. Handelt es sich um einen High-Spin- oder einen Low-Spin-Komplex?

22.26

Das $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Ion hat ein freies Elektron, das $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$ -Ion dagegen fünf freie Elektronen. Bei welchem Komplex handelt es sich um einen High-Spin- und bei welchem um einen Low-Spin-Komplex? Was können Sie daraus über die Stellung von NCS^- in der spektrochemischen Reihe schließen?

Zusatzaufgaben**22.27**

Geben Sie auf der Grundlage der im Folgenden angegebenen Leitfähigkeitswerte von Platin (IV)-Komplexen die Formeln der Komplexe in einer Form an, aus der ersichtlich ist, welche Liganden sich in der Koordinationssphäre des Metalls befinden. Die molaren Leitfähigkeiten von NaCl und BaCl_2 betragen 107 ohm^{-1} bzw. 197 ohm^{-1} .

| Komplex | Molare Leitfähigkeit (ohm^{-1})* einer 0,050-M-Lösung |
|---------------------------------------|---|
| $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_4$ | 523 |
| $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_4$ | 228 |
| $\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_4$ | 97 |
| $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$ | 0 |
| $\text{KPt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5$ | 108 |

* Ohm ist eine Einheit des elektrischen Widerstands; die Leitfähigkeit ist gleich dem Kehrwert des elektrischen Widerstands.

22.28

Geben Sie die vollständigen Namen dieser Verbindungen

- (a) *cis*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$
(b) $\text{Na}_2[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$
(c) *trans*- $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$
(d) *cis*- $[\text{Ru}(\text{en})_2\text{Cl}_2]$

an. Gibt es optisch aktive Isomere dieser Komplexe? Erklären Sie Ihre Antwort.

22.29

Obwohl die *cis*-Konfiguration von $[\text{Pt}(\text{en})\text{Cl}_2]$ bekannt ist, gibt es keine *trans*-Form der Verbindung.

(a) Erklären Sie, warum eine trans-Verbindung nicht möglich ist. (b) Welche Eigenschaften müsste ein Ligand zur Bildung einer trans-Koordination eines zweizähligen Liganden an ein Metallatom haben?

22.30

Fassen Sie kurz die Bedeutung der folgenden Komplexe in lebenden Systemen zusammen: (a) Hämoglobin, (b) Chlorophyll, (c) Siderophor.

22.31

Geben Sie die ausgeglichenen chemischen Gleichungen an, die den folgenden Beobachtungen entsprechen. In einigen Fällen wurde der entsprechende Komplex bereits im Text behandelt.

(a) Festes Silberchlorid löst sich in einem Überschuss wässrigen Ammoniaks auf. (b) Der grüne Komplex $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ wandelt sich bei einer lang andauernden Behandlung mit Wasser in einen orangebraunen Komplex um. Bei einer Reaktion von AgNO_3 mit einer Lösung des Produkts fallen pro Mol Cr drei mol AgCl aus. Geben Sie zwei chemische Gleichungen an. (c) Wenn eine NaOH-Lösung zu einer Lösung von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ gegeben wird, fällt ein Niederschlag aus. Bei Zugabe von überschüssiger NaOH-Lösung löst sich der Niederschlag auf. Geben Sie zwei chemische Gleichungen an. (d) Eine violette Lösung von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ wird nach der Zugabe von konzentrierter Chlorwasserstoffsäure tiefblau.

22.32

Welche der folgenden Objekte sind chiral: (a) ein linker Schuh, (b) eine Scheibe Brot, (c) eine Holzschraube, (d) ein Molekülmodell von $\text{Zn}(\text{en})\text{Cl}_2$, (e) ein typischer Golfschläger?

22.33

Bei $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ und $[\text{VF}_6]^{3-}$ handelt es sich um bekannte Komplexe. (a) Zeichnen Sie das Energieniveaudiagramm der d -Orbitale eines oktaedrischen V(III)-Komplexes. (b) Wodurch entstehen die Farben dieser Komplexe? (c) Welcher der beiden Komplexe sollte das Licht mit der höheren Energie absorbieren? Erklären Sie Ihre Antwort.

22.34

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (beide oktaedrisch) und $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ (tetraedrisch) bilden farbige Lösungen. Die Lösungen sind violett, blau und gelb. Ordnen Sie beiden Komplexen basierend auf der spektrochemischen Reihe eine Farbe zu. Berücksichtigen Sie dabei außerdem, dass die Aufspaltung in tetraedrischen Komplexen normalerweise erheblich geringer ist als in oktaedrischen Komplexen.

22.35

Welcher der folgenden Komplexe sollte jeweils das Licht mit der größeren Wellenlänge absorbieren:

(a) $[\text{FeF}_6]^{4-}$ oder $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, (b) $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ oder $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, (c) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ oder $[\text{CoCl}_4]^{2-}$? Begründen Sie jeweils Ihre Antwort.

22.36

Im Jahr 2001 gelang Wissenschaftlern eine Synthese des Komplexes $\text{trans}-[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{CO})_2]^{2-}$. Dieser Komplex könnte Komplexen ähnlich sein, die bei der Entstehung des Lebens eine wichtige Rolle gespielt haben. (a) Zeichnen Sie die Struktur des Komplexes. (b) Der Komplex wird als Natriumsalz isoliert. Geben Sie den vollständigen Namen des Salzes an. (c) Welche Oxidationszahl hat Fe in diesem Komplex? Wie viele d -Elektronen hat Fe in diesem Komplex? (d) Sollte es sich um einen High-Spin- oder einen Low-Spin-Komplex handeln? Erklären Sie Ihre Antwort.

Übergreifende Aufgaben

22.37

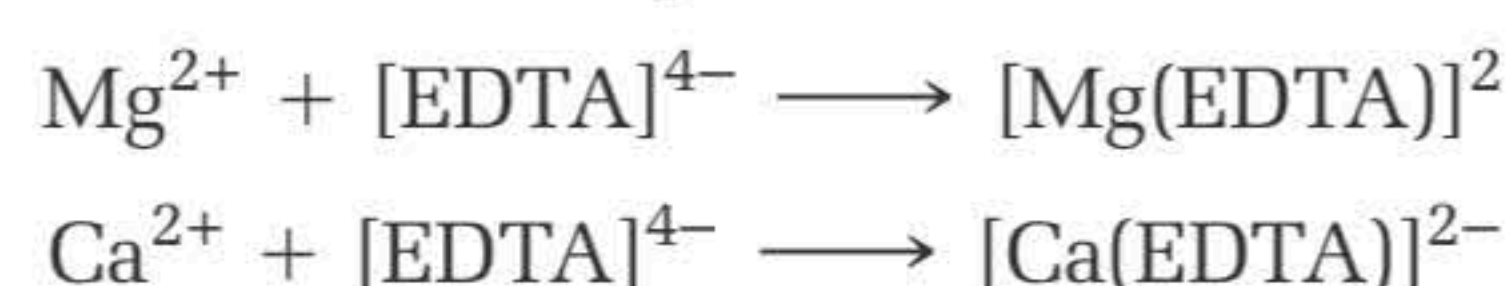
Metallionen sind essenzielle Bestandteile vieler wichtiger in unserem Körpern wirkender Enzyme. Carboanhydrase, das Zn^{2+} enthält, katalysiert die schnelle Umwandlung zwischen gelöstem CO_2 und dem Hydrogencarbonation HCO_3^- . Das Zink in Carboanhydrase wird von drei stickstoffhaltigen Gruppen und einem Wassermolekül koordiniert. Die Wirkung des Enzyms ist eine Folge der gegenüber den Wassermolekülen in der Lösung sauren Eigenschaften des koordinierten Wassermoleküls. Erklären Sie diese Tatsache mit Hilfe der Lewis-Säure-Base-Theorie.

22.38

Ein aus einer Lösung von Kaliumbromid und Oxalat gebildeter Mangankomplex wird gereinigt und analysiert. Er enthält Massenanteile von 10,0 % Mn, 28,6 % K, 8,8 % C und 29,2 % Br. Der Rest der Verbindung besteht aus Sauerstoff. Eine wässrige Lösung des Komplexes hat in etwa die gleiche elektrische Leitfähigkeit wie eine äquimolare Lösung von $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Geben Sie die Formel der Verbindung an. Verwenden Sie dabei Klammern zur Angabe der Koordinationssphäre des Mangans.

22.39

Die Gesamtkonzentration von Ca^{2+} und Mg^{2+} in einer Probe harten Wassers wird durch die Titration von 0,100 L des Wassers mit einer EDTA^{4-} -Lösung bestimmt. EDTA^{4-} komplexiert die beiden Kationen:



Es werden 31,5 ml einer 0,0104-M- $[\text{EDTA}]^{4-}$ -Lösung benötigt, um den Endpunkt der Titration zu erreichen. Eine zweite Probe von 0,100 l des Wassers wird anschließend mit Sulfationen behandelt, um Ca^{2+} als Calciumsulfat auszufällen. Anschließend wird das Mg^{2+} mit 18,7 mL der 0,0104-M- $[\text{EDTA}]^{4-}$ -Lösung titriert. Berechnen Sie die Konzentrationen von Mg^{2+} und Ca^{2+} in dem harten Wasser in mg/L.

22.40

Der Wert von Δ des Komplexes $[\text{CrF}_6]^{3-}$ beträgt 182 kJ/mol. Berechnen Sie die erwartete Absorptionswellenlänge für die Anregung eines Elektrons aus dem energetisch niedrigeren in den energetisch höheren d -Orbitalsatz dieses Komplexes. Sollte dieser Komplex Licht im sichtbaren Bereich des Spektrums absorbieren? Denken Sie daran, durch die Avogadrokonstante zu teilen.

Kapitel 22

22.1

- (a) Ein *Metallkomplex* besteht aus einem zentralen Metallion, das gebunden ist an eine Anzahl es umgebender Moleküle oder Ionen. Die umgebenden Moleküle oder Ionen sind die *Liganden*. Die Anzahl der vom Metallion gebundenen Liganden ist die *Koordinationszahl* des Metallions.
- (b) Metallionen wirken aufgrund ihrer positiven Ladungen und unbesetzten *d*-, *s*- oder *p*-Orbitale als Elektronenpaarakzeptoren bzw. als Lewis-Säuren. Liganden, die über mindestens ein freies Elektronenpaar verfügen, wirken als Elektronenpaardonoren bzw. als Lewis-Basen.

22.2

- (a) + 2;
 (b) 6;
 (c) pro Mol des Komplexes fallen 2 mol AgBr (s) aus.

22.3

- (a) Koordinationszahl = 4, Oxidationszahl = + 2;
 (b) 5, + 4;
 (c) 6, + 3;
 (d) 5, + 2;
 (e) 6, + 3;
 (f) 4, + 2.

22.4

- (a) Koordinationszahl 6, Oxidationszahl +2
 (b) 4, +2;
 (c) 6, +1;
 (d) 6, +3;
 (e) 6, +3;
 (f) 5, +2.

22.5

- (a) 4 Cl⁻;
 (b) 4 Cl⁻, 1 O²⁻;
 (c) 4 N, 2 Cl⁻;
 (d) 5 C;
 (e) 6 O;
 (f) 4 N.

22.6

- (a) Ein einzähniger Ligand bindet sich über ein Atom an ein Metall, ein zweizähniger Ligand bindet sich über zwei Atome an ein Metall.
 (b) Die Koordinationssphäre eines Komplexes mit der Koordinationszahl sechs wird von drei zweizähnigen Liganden vollständig besetzt.
 (c) Ein dreizähniger Ligand verfügt über mindestens drei Atome mit freien Elektronenpaaren, die eine geeignete Orientierung aufweisen, um gleichzeitig an ein oder mehrere Metallionen zu binden.

22.7

- (a) *Ortho*-Phenanthrolin (*o*-Phen) ist zweizähnig.
 (b) Oxalat (C₂O₄²⁻) ist zweizähnig.
 (c) Ethylendiamintetraacetat (EDTA) ist sechszähnig.
 (d) Ethylendiamin (en) ist zweizähnig.

22.8

- (a) Der Ausdruck *Chelateffekt* bezieht sich auf die besondere Stabilität, die mit der Bildung eines Metallkomplexes mit einem mehrzähnigen (Chelat-)Liganden im Vergleich zu einem Komplex mit nur einzähnigen Liganden einhergeht.
 (b) Der *Chelateffekt* ist eine Folge des Anstiegs der Entropie +Δ*S*, der sich aus der Substitution von zwei oder mehr einzähnigen Liganden durch einen Chelatliganden ergibt. Chemische Reaktionen mit +Δ*S* neigen dazu, spontan zu verlaufen, ein negatives Δ*G* sowie große Werte von *K* aufzuweisen.
 (c) Mehrzählige Liganden werden als *Maskierungsreagenzien* eingesetzt, um Metalle zu binden und damit nicht gewünschte chemische Reaktionen zu verhindern, ohne dass die Metallionen aus der Lösung entfernt werden müssen.

22.9

- (a) [Cr (NH₃)₆](NO₃)₃;
 (b) [Co (NH₃)₄CO₃]₂SO₄;
 (c) [Pt (en)₂Cl₂]Br₂;
 (d) K[V(H₂O)₂Br₄];
 (e) [Zn (en)₂][HgI₄].

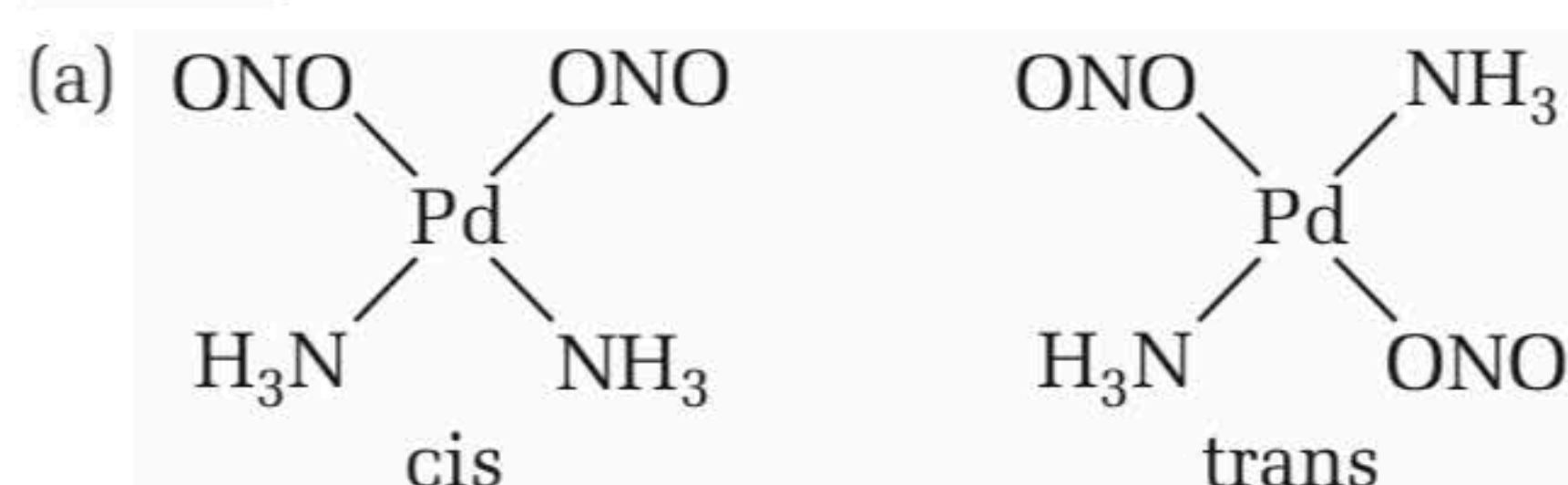
22.10

- (a) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{I}](\text{ClO}_4)_2$;
 (b) $[\text{Ru}(\text{bipy})_3](\text{NO}_3)_2$;
 (c) $[\text{Rh}(\text{o-phen})_2\text{Cl}_2]\text{SO}_4$;
 (d) $\text{Na}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4]$;
 (e) $[\text{Co}(\text{en})_3]_4[\text{Fe}(\text{ox})_3]_3$.

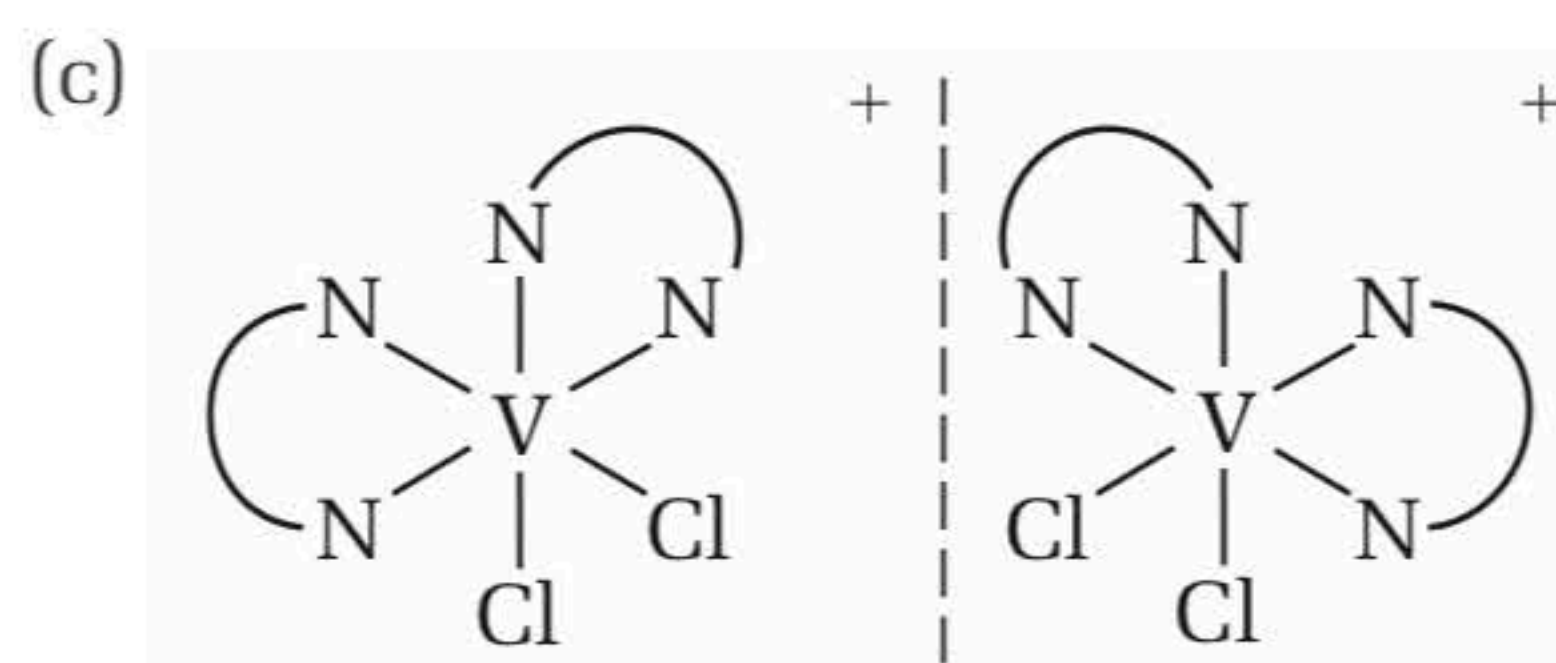
22.11

- (a) Tetraammindichlororhodium(III)chlorid;
 (b) Kaliumhexachlorotitanat (IV);
 (c) Tetrachlorooxomolybdän (VI);
 (d) Tetraaqua(oxalato)platin (IV)bromid.

22.12



- (b) $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{ONO})_2]$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$.



- (d) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{BrCl}]\text{Br}$.

22.13

Ja. Bei einem tetraedrischen Komplex der Form MA_2B_2 sind keine geometrischen oder Stereoisomere möglich. Der Komplex muss quadratisch-planar mit geometrischen cis- und trans-Isomeren aufgebaut sein.

22.14

Im trans-Isomer ist der $\text{Cl} - \text{Co} - \text{NH}_3$ -Bindungswinkel gleich 180° , im cis-Isomer ist dieser Bindungswinkel gleich 90° . Das cis-Isomer ist chiral.

22.15

- (a) ein Isomer;
 (b) trans- und cis-Isomere mit $\text{Cl} - \text{Ir} - \text{Cl}$ -Winkeln von 180° und 90° ; (c) trans- und cis-Isomere mit $\text{Cl} - \text{Fe} - \text{Cl}$ -Winkeln von 180° und 90° . Das cis-Isomer ist optisch aktiv.

22.16

- (a) Sichtbares Licht hat Wellenlängen zwischen 400 und 700 nm.

- (b) Komplementärfarben stehen sich auf dem Farbkreis gegenüber.
 (c) Ein farbiger Metallkomplex absorbiert das sichtbare Licht seiner Komplementärfarbe.
 (d) 196 kJ/mol.

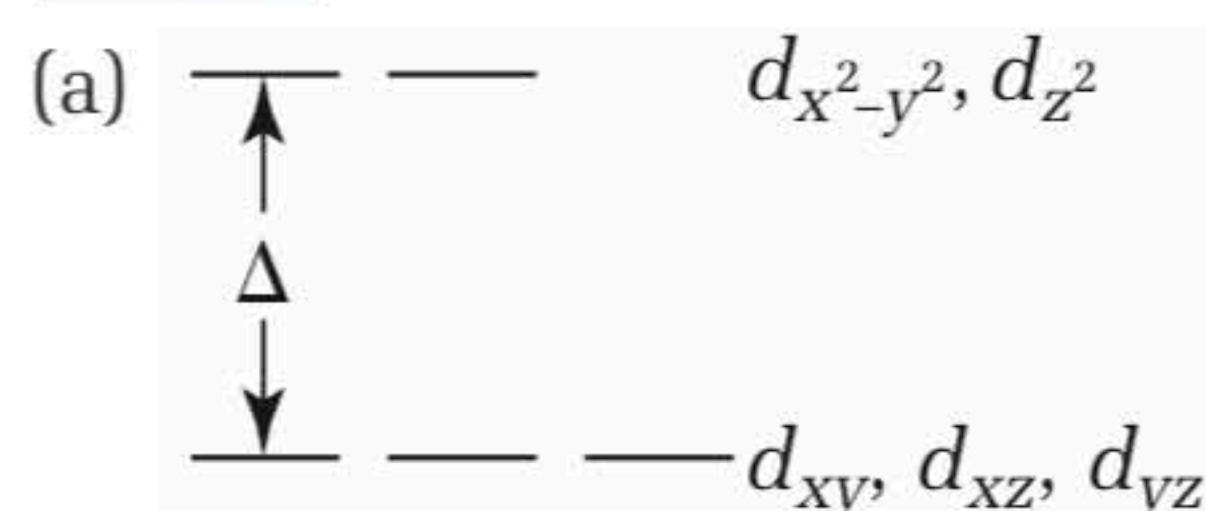
22.17

Die Wechselwirkung zwischen einem Metallion und einem Liganden ist größtenteils elektrostatischer Natur. Unabhängig davon, ob es sich um eine Ion-Ion- oder eine Ion-Dipol-Wechselwirkung handelt, wird der Ligand stark vom Metallzentrum angezogen und kann in Modellen als negative Punktladung betrachtet werden.

22.18

Die sechs Liganden in der oktaedrischen Koordinationssphäre sind entlang der x-, y- und z-Achse orientiert. Die $d_{x^2-y^2}$ - und d_{z^2} -Orbitale erstrecken sich entlang der x-, y- bzw. z-Achse. Daher treten diese Orbitale mit den Elektronenhüllen der Liganden stärker in Wechselwirkung als die d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale. Diese sind deshalb energetisch begünstigt.

22.19



- (b) Der Betrag von Δ und die Energie des d-d-Übergangs sind bei einem d^1 -Komplex gleich groß.
 (c) $\Delta = 203 \text{ kJ/mol}$.

22.20

Eine gelbe Farbe entsteht bei einer Absorption von Licht im Bereich von 400 bis 430 nm, eine blaue Farbe dagegen durch eine Absorption bei etwa 620 nm. Die kürzere Wellenlänge entspricht einem energiereicheren Elektronenübergang und einem größeren Wert von Δ . Bei Cyanid handelt es sich um einen starken Liganden, dessen Komplexe größere Werte von Δ aufweisen sollten als Aqua-Komplexe.

22.21

Die Ionen absorbieren ihre Komplementärfarbe. Das grüne Ion absorbiert rotes Licht (650–800 nm), das violette Ion gelbes Licht (560–580 nm). Somit absor-

biert $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ Licht mit geringerer Wellenlänge und damit höherer Energie. Das ist im Einklang mit der spektrochemischen Reihe, derzufolge H_2O eine geringere Ligandenfeldaufspaltung verursacht als NH_3 .

22.22

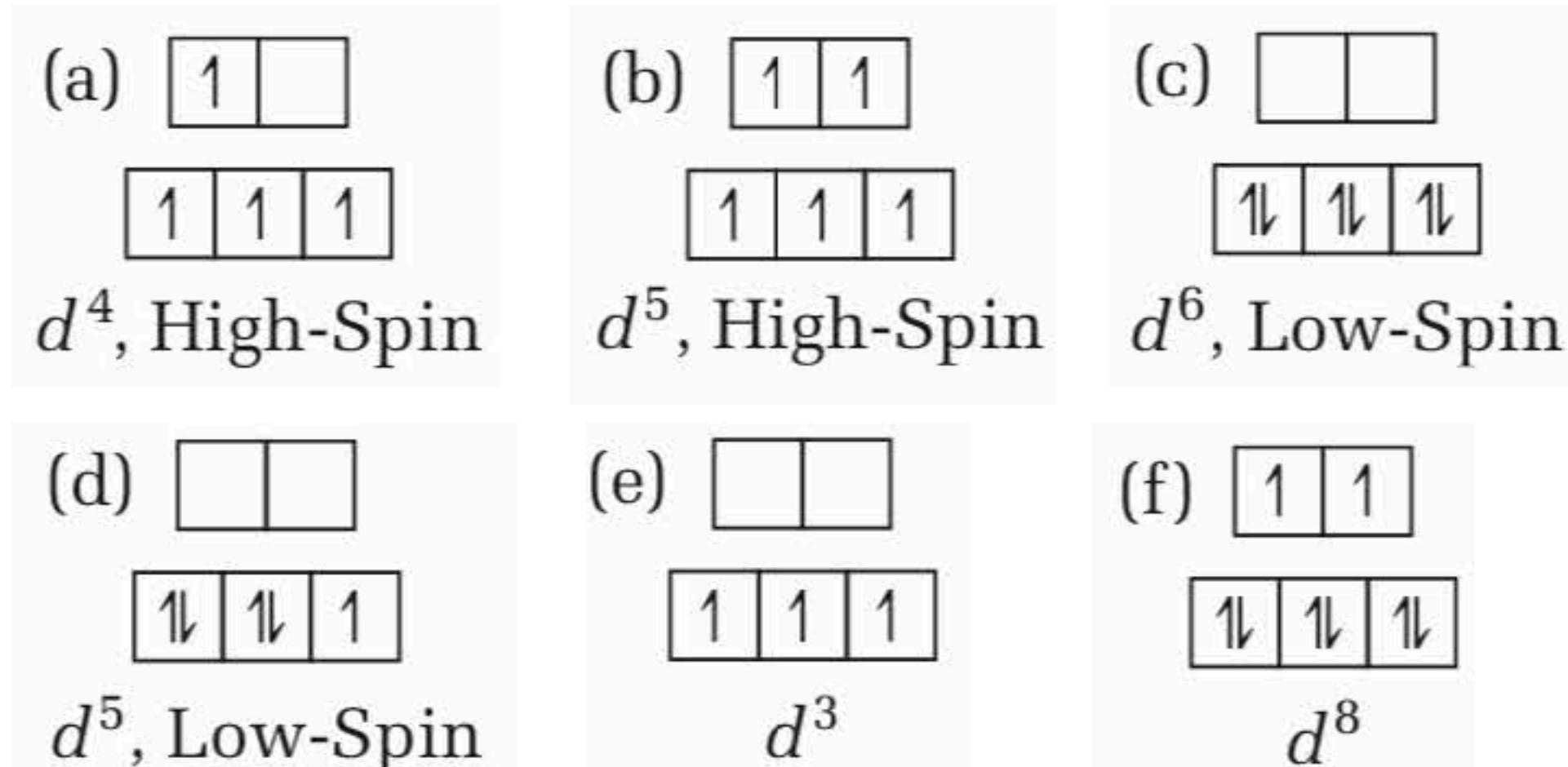
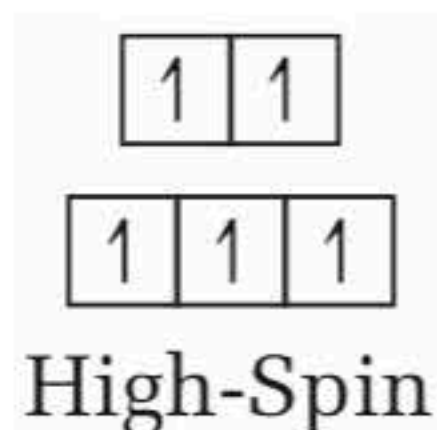
- (a) Ti^{3+} , d^1 ;
- (b) Co^{3+} , d^6 ;
- (c) Ru^{3+} , d^5 ;
- (d) Mo^{5+} , d^1 ;
- (e) Re^{3+} , d^4 .

22.23

- (a) Mn, $[\text{Ar}]4s^23d^5$; Mn^{2+} , $[\text{Ar}]3d^5$; 1 ungepaartes Elektron.
- (b) Ru, $[\text{Kr}]5s^14d^7$; Ru^{2+} , $[\text{Kr}]4d^6$; 0 ungepaarte Elektronen.
- (c) Rh, $[\text{Kr}]5s^14d^8$; Ru^{2+} , $[\text{Kr}]4d^7$; 1 ungepaartes Elektron.

22.24

Sämtliche Komplexe dieser Aufgabe sind oktaedrisch aufgebaut und haben die Koordinationszahl sechs.

**22.25****22.26**

Beide Komplexe enthalten Fe^{3+} mit fünf d Elektronen. CN^- verursacht eine sehr starke Ligandenfeldaufspaltung, NCS^- eine schwächere. Daher ist es im Fall des CN -Komplexes für die Elektronen energetisch günstiger, nur die d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale zu besetzen, ohne die Hund'sche Regel (Anstreben maximaler Spinnmultiplizität zu befolgen). Im NCS -

Komplex mit der geringeren Ligandenfeldaufspaltung ist es energetisch günstiger, der Hund'schen Regel zu folgen und alle fünf d -Orbitale nur mit einem Elektron zu besetzen.

22.27

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$; $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$.

22.28

- (a) cis-Tetraammindiaquakobalt(II)nitrat;
- (b) Natriumaquapentachlororuthenat(III);
- (c) Ammonium-*trans*-diaquabisoxalatokobaltat(III);
- (d) *cis*-Dichlorobisethyldiamminruthenium(II).

Nur der Komplex (d) ist optisch aktiv. Die Spiegelbilder von (a)–(c) lassen sich auf die ursprüngliche Struktur abbilden. Die Chelatliganden in (d) haben dagegen zur Folge, dass sich die Enantiomere nicht aufeinander abbilden lassen.

22.29

- (a) In einem quadratisch-planaren Komplex müssen sich, wenn ein Ligandenpaar *trans* zueinander steht, die beiden anderen Koordinationsstellen ebenfalls in *trans*-Positionen zueinander befinden. Der zweizählige Ethyldiamin-Ligand ist zu klein, um zwei *trans* zueinander stehende Koordinationsstellen zu besetzen, so dass das *trans*-Isomer von $[\text{Pt}(\text{en})\text{Cl}_2]$ nicht bekannt ist.
- (b) Zweizählige Liganden, die *trans*-Positionen besetzen, müssen als minimale sterische Voraussetzung über eine mittlere Kettenlänge zwischen den beiden Koordinationsatomen verfügen. Ein mehrzähliger Ligand wie EDTA kann *trans*-Positionen erheblich einfacher besetzen, weil es das Metallion durch die Besetzung von mehreren Koordinationsstellen in einer festen Position hält und von anderen in der Lösung vorhandenen Konkurrenzliganden abschirmt.

22.30

- (a) Hämoglobin ist ein eisenhaltiges Protein, das für den Sauerstofftransport im menschlichen Blut verantwortlich ist.
- (b) Chlorophyll ist ein magnesiumhaltiges Porphyrin in Pflanzen. Es wird für die Umwandlung

von Lichtenergie in chemische Energie in der Pflanze benötigt.

- (c) Siderophore sind Eisen bindende Verbindungen, die von Mikroorganismen gebildet werden. Damit nehmen diese Mikroorganismen Eisen aus ihrer Umgebung auf.

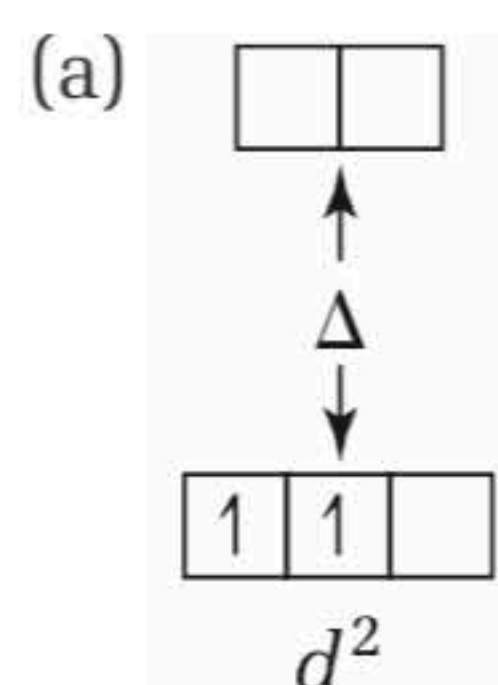
22.31

- (a) $\text{AgCl (s)} + 2 \text{NH}_3 \text{ (aq)} \longrightarrow [\text{Ag (NH}_3)_2]^+ \text{ (aq)} + \text{Cl}^- \text{ (aq)}$;
 (b) $[\text{Cr (en)}_2\text{Cl}_2]\text{Cl (aq)} + 2 \text{H}_2\text{O (l)} \longrightarrow [\text{Cr (en)}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+} \text{ (aq)} + 3 \text{Cl}^- \text{ (aq)}$;
 $3 \text{Ag}^+ \text{ (aq)} + 3 \text{Cl}^- \text{ (aq)} \longrightarrow 3 \text{AgCl (s)}$;
 (c) $\text{Zn (NO}_3)_2 \text{ (aq)} + 2 \text{NaOH (aq)} \longrightarrow \text{Zn (OH)}_2 \text{ (s)} + 2 \text{NaNO}_3 \text{ (aq)}$;
 $\text{Zn (OH)}_2 \text{ (s)} + 2 \text{NaOH (aq)} \longrightarrow [\text{Zn (OH)}_4]^{2-} \text{ (aq)} + 2 \text{Na}^+ \text{ (aq)}$;
 (d) $\text{Co}^{2+} \text{ (aq)} + 4 \text{Cl}^- \text{ (aq)} \longrightarrow [\text{CoCl}_4]^{2-} \text{ (aq)}$.

22.32

- (a) linker Schuh;
 (b) Holzschraube;
 (c) ein typischer Golfschläger.

22.33



- (b) Der Komplex absorbiert sichtbares Licht mit $\lambda = hc / \Delta$, wobei ein d -Elektron in ein energiereicheres d -Orbital angeregt wird. Die sichtbare Farbe ist eine Kombination der verbleibenden Wellenlängen, die reflektiert bzw. transmittiert werden.
 (c) $[\text{V(H}_2\text{O)}_6]^{3+}$ absorbiert Licht mit der höheren Energie, weil es über einen höheren Wert von Δ verfügt als $[\text{VF}_6]^{3-}$. H_2O befindet sich in der spektrochemischen Reihe in einer mittleren Position und führt zu höheren Werten von Δ als der schwache Ligand F^- .

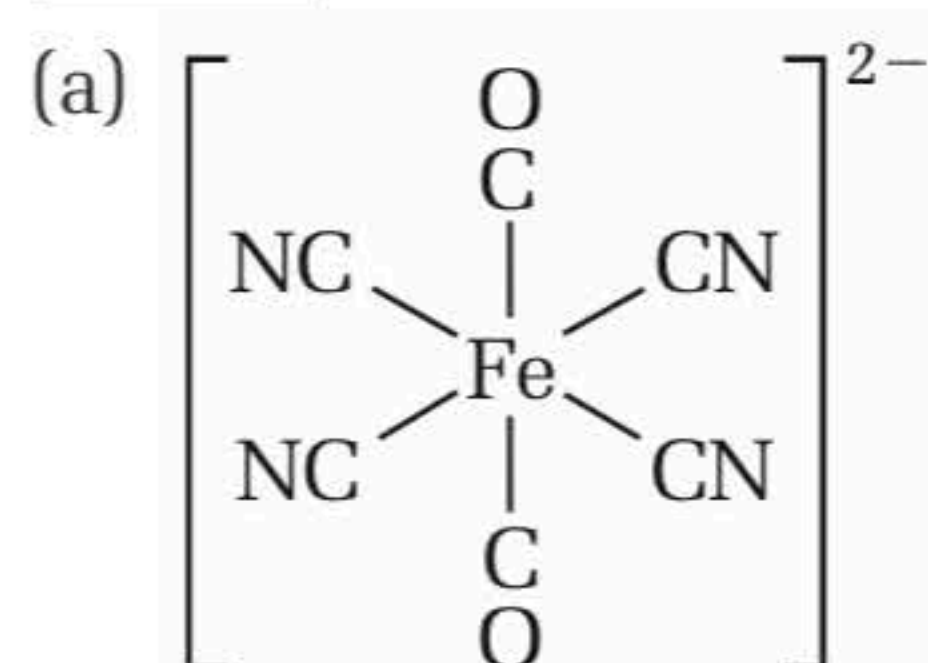
22.34

$[\text{Co (NH}_3)_6]^{3+}$, gelb; $[\text{Co (H}_2\text{O)}_6]^{2+}$, violett; $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, blau.

22.35

- (a) $[\text{FeF}_6]^{4-}$. F^- ist ein schwacher Ligand, der zu einem kleineren Δ und größeren λ des Komplexions führt.
 (b) $[\text{V(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$. V^{2+} hat eine niedrigere Ladung. Die Wechselwirkung mit dem Liganden sollte also zu einem schwächeren Feld, einem kleineren Wert von Δ und einer höheren Absorptionswellenlänge führen.
 (c) $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. Cl^- ist ein schwacher Ligand, der zu einem kleineren Δ und größeren λ des Komplexions führt.

22.36



- (b) Natriumdicarbonyltetracyanoferrat (II);
 (c) + 2, 6d-Elektronen;
 (d) Es sollte sich um einen Low-Spin-Komplex handeln. Cyanid (und Carbonyl) befinden sich in der spektrochemischen Reihe weit oben, der Komplex hat also eine große Δ -Aufspaltung, eine für Low-Spin-Komplexe charakteristische Eigenschaft.

22.37

In Carboanhydrase wirkt Zn^{2+} als Lewis-Säure, die Elektronendichte von der Lewis-Base H_2O abzieht. Die O—H-Bindung wird polarisiert, so dass H abspaltbar und somit acid wird.

22.38

$\text{K}_4[\text{Mn (ox)}_2\text{Br}_2]$.

22.39

47,3 mg Mg^{2+}/L ; 53,4 mg Ca^{2+}/L .

22.40

$\Delta E = 3,02 \times 10^{-19} \text{ J/Photon}$, $\lambda = 657 \text{ nm}$. Der Komplex absorbiert im sichtbaren Bereich bei etwa 660 nm und erscheint blaugrün.