

### Übungsaufgaben zur Koordinationschemie

1. Wie entstehen Komplexe und wie sind sie zusammengesetzt? Warum bilden die Nebengruppenelemente besonders stabile Koordinationsverbindungen?
2. Formulieren Sie folgende Komplexbildungsreaktionen und geben Sie Struktur des gebildeten Komplexes an!
  - a) Natriumfluorid mit Bortrifluorid
  - b) Kohlenmonoxid mit Nickel
  - c) Natriumfluorid mit Antimonpentafluorid
  - d) Mangansulfat mit Wasser
3. Definieren Sie die Begriffe Koordinationszahl und Zähigkeit!
4. Was versteht man in der Komplexchemie unter Maskierung? Erläutern Sie diesen Sachverhalt an einem Beispiel!
5. Geben Sie die Namen bzw. Formeln für folgende Komplexverbindungen an:
  - a) Hexaquaachrom(III)-chlorid
  - b)  $\text{Na}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$
  - c) Dichlorotetraaquaachrom(III)-chlorid
  - d) Natriumhexahydroxostannat(IV)
  - e) Kaliumhexacyanoferrat(II) (gelbes Blutlaugensalz)!
6. Welche Oxidationszahl hat das Zentralatom in den folgenden Komplexen?
  - a)  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$
  - b)  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$
  - c)  $[\text{V}(\text{CO})_6]$
  - d)  $[\text{CoBr}_2(\text{NH}_3)_4]^+$
  - e)  $[\text{CoCl}_4(\text{en})]^-$
  - f)  $[\text{FeCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$
  - g)  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$
  - h)  $[\text{PdCl}_6]^{2-}$
7. Welche Ionenladung hat ein Komplex aus den jeweils folgenden Komponenten?
  - a)  $\text{Ag}^+$  und 2  $\text{NH}_3$
  - b)  $\text{Co}^{2+}$  + 3  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
  - c)  $\text{Au}^+$  und 2  $\text{CN}^-$
  - d)  $\text{Pt}^{4+}$ , 3  $\text{H}_2\text{O}$ , 3  $\text{Br}^-$
  - e)  $\text{Hg}^{2+}$  + 4  $\text{Cl}^-$
8. Geben Sie die Formeln für die folgenden Verbindungen an!
  - a) Zinkhexachloroplatinat(IV)
  - b) Kaliumtetrabromoaurat(III)
  - c) Natriumtetracyanodioxorhenat(V)
  - d) Tetramminplatin(II)-ammintrichloroplatinat(II)
  - e) Natriumdithiosulfatoargentat(I)
  - f) Kaliumpentachloro-aquorhodat(III)
  - g) Tetramminkupfer(II)-hexachlorochromat(III)
  - h) Kaliumhexacyanoferrat(III)

9. Zeigen Sie am Beispiel von Mangan, wie der Oxidationszustand und die damit verbundene Ionenladungsdichte bestimmt, welches Ion in Lösung vorliegt!

10) Geben Sie die Namen für folgende Komplexe an!

- a)  $K_4[Fe(CN)_6]$
- b)  $(NH_4)_2[FeCl_5(H_2O)]$
- c)  $[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$
- d)  $[Ir(ONO)(NH_3)_5]Cl_2$
- e)  $(Co(CO)_3(NO))$
- f)  $[CoCl(SCN)(en)_2]Cl$
- g)  $Na[Au(CN)_2]$

11) Bei Zusatz einer Lösung von Kaliumhexacyanoferrat(II) zu  $Fe^{3+}(aq)$  fällt ein Niederschlag von Kaliumeisen(III)-hexacyanoferrat(II) aus (Berliner blau). Der gleiche Niederschlag entsteht bei Zusatz einer Lösung von Kaliumhexacyanoferrat(III) zu  $Fe^{2+}(aq)$ . Welche Formel hat demnach Berliner blau? Wie kommt die intensive blaue Farbe zustande?

12) Schlagen Sie mit Hilfe der 18-Elektronenregel eine Erklärung vor, warum sich  $V(CO)_6$  leicht zu  $[V(CO)_6]^-$  reduzieren lässt!

13) Mangan bildet ein Carbonyl der Formel  $Mn_2(CO)_{10}$ , das eine Mn-Mn-Bindung aufweist. Erklären Sie diesen Befund vom Standpunkt der 18-Elektronenregel!

14) Man kennt drei verschiedene Verbindungen (A, B, C) deren Zusammensetzung der Formel  $CrCl_3 \cdot 6H_2O$  entspricht. Gibt man zu jeweils 1 mmol jeder Verbindung Silbernitrat im Überschuss, so fallen bei A 3 mmol  $AgCl$ , bei B 2 mmol  $AgCl$  und bei C 1 mmol  $AgCl$  aus. Ermitteln Sie anhand dieser Informationen den Aufbau der einzelnen Hydrate und geben Sie deren Namen an.

15) Geben Sie Beispiele für Ionen folgender Elektronenkonfiguration an?

- a)  $[Ar]3d^1$
- b)  $[Ar]3d^4$
- c)  $[Ar]3d^5$
- d)  $[Ar]3d^7$
- e)  $[Ar]3d^9$

16) Auf welchem biochemischen Vorgang beruht die mit dem Einatmen von Kohlenstoffmonoxid oder CO-haltigen Gasen verbundene hohe Toxizität?

17) Welche der nachfolgenden Liganden können als Chelatliganden koordinieren?

- a) Ethylendiamin
- b) EDTA
- c)  $CN^-$
- d)  $H_2O$
- e) Glycin
- f) Acetationen
- g) Oxalationen
- h) Kohlenmonoxid

18) Schlagen Sie auf der Basis der Elektronenkonfiguration eine Erklärung vor, warum  $Mn^{3+}$ -Salze in Lösung zur Disproportionierung neigen!

19) Welche geometrischen Anordnungen ergeben sich im Allgemeinen für folgende Koordinationszahlen?

- a) 4
- b) 5
- c) 6

20) Welche der folgenden Komplexe sind optisch aktiv? Zeichnen Sie die räumliche Struktur der Komplexe zur Entscheidungshilfe!

- a)  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$
- b)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
- c)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^0$
- d)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$
- e)  $[\text{Co}(\text{edta})]^-$
- f)  $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$
- g)  $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$

21) Eisen(III)-chlorid reagiert mit Triphenylphosphan ( $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ,  $\text{PPh}_3$ ) zum Komplex  $[\text{Fe}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_3]$ . Mit dem Liganden Tricyclohexylphosphan ( $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ ,  $\text{PCh}_3$ ) bildet sich dagegen die Verbindung  $[\text{Fe}(\text{PCh}_3)\text{Cl}_3]$ . Schlagen Sie eine Erklärung vor (Ch = Cyclohexyl, Ph = Phenyl)!

22) Geben Sie alle möglichen Isomeren für  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6] \text{ an!}$

23) Geben Sie Formeln an für

- a) ein Ionisierungsisomeres von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_3)]\text{SO}_4$
- b) ein Salzisomeres von  $[\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{SCN})]$
- c) ein Koordinationsisomeres von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$
- d) ein Hydratationsisomeres von  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_3!$

24) Beurteilen Sie die Stabilität von  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  und  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  im Hinblick auf die 18-Elektronenregel!

25) Was versteht man unter der spektrochemischen Reihe?

26) Geben Sie mit Hilfe eines einfachen Termschemas an, wie die d-Orbitale von  $\text{Ti}^{3+}$  in einem oktaedrischen, in einem quadratisch-planaren und in einem tetraedrischen Kristallfeld aufspalten!

27) Die oktaedrischen Komplexe  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  und  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  haben ein bzw. fünf ungepaarte Elektronen. Wie kann man das erklären?

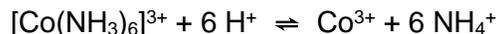
28) Was versteht man unter high-spin und low-spin Komplexen? Wie sieht die Verteilung der Elektronen in oktaedrischen high-spin und low-spin Komplexen für die folgenden Elektronenkonfigurationen aus?

- a)  $d^4$
- b)  $d^5$
- c)  $d^6$
- d)  $d^7$

29) Berechnen Sie die Ligandenfeldstabilisierungsenergie für oktaedrische Komplexe mit einer  $d^n$ -Konfiguration ( $n = 1-9$ )!

30) Was versteht man unter der Spinpaarungsenergie?

31) Das Komplexion  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  ist sehr stabil, obwohl das Gleichgewicht der Reaktion



stark auf der rechten Seite liegt. Erklären Sie an Hand elektronischer und sterischer Gründe, warum das Komplexion sogar in heißer, konzentrierter Schwefelsäure nicht zersetzt wird!

32) Welcher Zusammenhang besteht zwischen dem Ionenradius eines Metallkations und der Acidität des betreffenden Aquakomplexkations (bei konstanter Ladung)? Erklären Sie dabei den Begriff Kationensäure an einem selbst gewählten Beispiel!

33) Die Absorptionsbande von Amminkomplexen ist gegenüber der der entsprechenden Aquakomplexe zum kurzwelligen Teil des sichtbaren Spektralbereiches verschoben. Erklären Sie dies anhand der Ligandenfeldtheorie!

34) Ordnen Sie folgende  $\text{M}^{2+}$ -Ionen der 3d-Elemente (von V bis Zn) anhand der Geschwindigkeit des Wasseraustauschs zwischen  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  und einem Molekül des Lösungsmittels Wasser. Geben Sie eine Begründung dafür!

35) Vergleichen Sie (Berechnung!) für eine gegebene Ligandensorte die Ligandenfeldstabilisierungsenergie für einen tetraedrischen und für einen oktaedrischen Komplex des Cobalt(II)!

36) Erklären Sie den Begriff „Jahn-Teller-Verzerrung“ im oktaedrischen Ligandenfeld! Für welche Elektronenkonfigurationen sind derartige Effekte hauptsächlich zu erwarten?

37) Für die drei Amminkomplexe des Cobalts wurden folgende Werte für die Ligandenfeldaufspaltung  $10 Dq$  ermittelt:  $22900 \text{ cm}^{-1}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ;  $10200 \text{ cm}^{-1}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  bzw.  $5900 \text{ cm}^{-1}$  für  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Erklären Sie die Ursachen für diese unterschiedlichen Werte!

38) Sind folgende Komplexverbindungen kinetisch inert oder labil? Geben Sie jeweils eine Begründung für Ihre Entscheidung an!

- a)  $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{2+}$
- b)  $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$
- c)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
- d)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
- e)  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
- f)  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

39) Worauf ist die allgemein zu beobachtende geringe Intensität der Absorptionsbanden von oktaedrischen Übergangsmetallkomplexen im sichtbaren Bereich zurückzuführen?

40) Welcher der beiden Komplexe,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  bzw.  $[\text{FeCl}_4]^-$ , ist ein high-spin- und welcher ein low-spin-Komplex? Begründen Sie jeweils Ihre Entscheidung!

41) Bei Raumtemperatur ist der gemessene Wert von  $\mu_{\text{eff}}$  für  $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Br}_2$   $4,75 \mu_{\text{B}}$ . Ist der Komplex low-spin oder high-spin?

- 42) Das magnetische Moment eines oktaedrischen Co(II)-Komplexes beträgt  $\mu_{\text{eff}} = 4,0$ . Welche Elektronenkonfiguration hat dieser Komplex?
- 43) Das magnetische Momente der Komplexe  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{MnCl}_4]^{2-}$  und  $[\text{FeCl}_4]^-$  beträgt jeweils ungefähr 5.92. Was sagt Ihnen das über die geometrische und elektronische Struktur der Komplexe? Warum ist die Spin-Only-Formel in diesen Fällen so genau?
- 44) Bestimmen Sie das Russel-Saunders-Termsymbol  $^{2S+1}L_J$  für den jeweiligen Grundzustand der folgenden Ionen:  
a)  $\text{Ti}^{3+}$ , b)  $\text{Ni}^{2+}$ , c)  $\text{Cr}^{3+}$ , d)  $\text{Ce}^{3+}$ , e)  $\text{Ho}^{3+}$ , f)  $\text{Er}^{3+}$ , g)  $\text{La}^{3+}$ , h)  $\text{Lu}^{3+}$
- 45) Für welche der folgenden Ionen erwarten Sie einen Bahnbeitrag zum magnetischen Moment:  
a)  $\text{V}^{3+}$ , b)  $\text{Cr}^{3+}$ , c)  $\text{Ti}^{4+}$ , d)  $\text{Fe}^{3+}$  (low-spin), e)  $\text{Fe}^{3+}$  (high-spin)
- 46) Berechnen Sie den Wert des effektiven magnetischen Moments der folgenden Ionen:  
a)  $\text{Ti}^{3+}$  b)  $\text{Mn}^{2+}$  c)  $\text{Ce}^{3+}$  d)  $\text{Gd}^{3+}$  e)  $\text{Yb}^{3+}$
- 47) Welche Übergangsmetall-Ionen sind Ihrer Meinung nach die stärksten Paramagneten?
- 48) Welche Seltenerd-Ionen sind Ihrer Meinung nach die stärksten Paramagneten?
- 49) Erklären Sie die Vorteile von  $\text{Ir}^{3+}$ -Komplexen für die Anwendung in organischen LED!
- 50) Erläutern Sie die toxische Wirkung  $\text{Cu}^{2+}$  für Pflanzen und Mikroorganismen an Hand der Elektronenkonfiguration und Reaktivität!