

ÜS 6 - Anorganische Chemie III

Bei den Übergangsmetallen werden auch die d-Orbitale befüllt, weswegen sie chemisch sehr viele Verbindungen bilden können (Metallkomplexe)

↳ Bei den Elektronenkonfigurationen gibts Ausnahmen (Bsp.: Cr, Cu)

↳ Haben viel mehr stabile Oxidationsstufen

↳ Häufige Verwendung: Metallorganische Katalyse



Magnetismus

Diamagnetisch: keine ungepaarten e^- (Gesamtspin = 0) \Rightarrow schwache Abstoßung

Paramagnetisch: mit ungepaarten e^- (Gesamtspin $\neq 0$) \Rightarrow starke Anziehung

Ferromagnetisch: nur mit Fe, Co, Ni \Rightarrow sehr starke Anziehung

im ext. \vec{B} -Feld:

4. Ein Kation eines Übergangsmetalls sei in wässriger Lösung paramagnetisch. Die Ursache für den Paramagnetismus des Kations liegt darin begründet, dass

- der Komplex ungepaarte Elektronen besitzt.
- der Komplex sichtbares Licht absorbiert.
- der Komplex von einem magnetischen Feld schwach angezogen wird.
- alle Übergangsmetallkomplexe blau sind.

Paramagnetismus kann (für eure Fülle) nur durch ungepaarte Elektronen verursacht werden.

Eisen

Eisen ist das zweithäufigste Metall in der Erdkruste, ist günstig zu gewinnen und hat eine wichtige Rolle bei der Sauerstoffversorgung des Körpers, jedoch korodiert es auch leicht.

↳ relativ viele Allotrope (einige ferromag., einige paramag.)

↳ Gewinnung von Eisen im Hochofenprozess.

↳ Stahl ist eine Kohlenstoff-Eisen-Legierung

Komplexe

Dative Bindung: Eine neue Bindungsart, bei der die Bindungselektronen vollständig von einem Bindungspartner aufgebracht werden

↳ "eingefrorene Lewis-SB-Rxn": $Ag^+ + 2NH_3 \rightarrow [H_3N-Ag-NH_3]^+$

↳ vergleichbar stark, wie eine kovalente Bindung

↳ Bindungsart der Komplexe (koordinative Bind. \equiv dative Bind.)

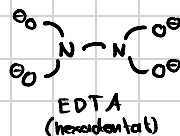
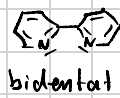
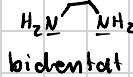
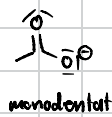
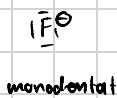
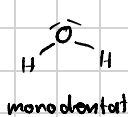
Komplexe: Komplexe bestehen "immer" aus einem Zentralatom M , welches von n Liganden L umgeben ist, welche dativ am Metallzentrum binden.

- ↳ Komplexe können neutral, kationisch oder anionisch sein.
- ↳ Falls der Komplex ionisch ist kann er Gegenionen haben, die jedoch koordinativ nicht am Metallzentrum binden.

neutral: $[Fe(CO)_5]$ Kation: $[Cr(OH_2)_6]Cl_3$ Anion: $K_2[HgI_4]$

Liganden: Liganden sind Moleküle, die min. ein freies e^- -Paar haben, welches koordinativ am Metallzentrum binden kann.

Zähnigkeit: Anzahl der Bindungsstellen eines Liganden am Zentrum



Polydentate Liganden sind Chelatliganden

L/X: L-Liganden sind neutral und X-Liganden negativ geladen.

Kenngrößen

Oxidationszahl (OZ):

$$OZ = q_{\text{Komplex}} - \sum_{\text{Lig.}} q_{\text{Lig.}}$$

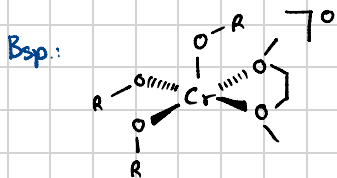
d^n -Elektronenkonfiguration:

$$n = N - OZ$$

Valenzelektronenzahl (VEC):

$$VEC = N + \#X\text{-Lig.} + 2 \cdot \#L\text{-Lig.} - q_{\text{Komplex}}$$

N = Spalte PSE
 (IUPAC-Gruppe)
 q = Ladung
 $\#$ = Anzahl



Lig.: 3X $R-O^- \rightarrow$ X-Ligand
 2X $O_2^{2-} \rightarrow$ L-Ligand

$$OZ = 0 - 3 \cdot (-1) - 2 \cdot (-2) = +3 \Rightarrow Cr^{+III}$$

$$n = 6 - 3 = 3 \Rightarrow d^3$$

$$VEC = 6 + 3 + 2 \cdot 2 - 0 = 13 \Rightarrow VEC = 13 e^-$$

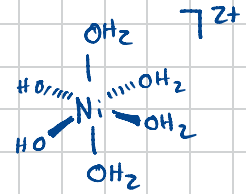
Die Valenzelektronenzahl ist die Analogie der Oktettregel für Komplexe

↳ Komplexe mit $VEC = 18$ sind tendenziell stabil.

↳ VEC muss nicht 18 \Rightarrow Darüber und darunter möglich

1. Geben Sie die Koordinationszahl und die Oxidationszahl des Metallzentrums des folgenden Komplexes an: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

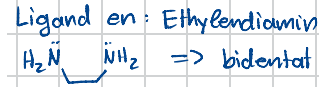
1, +II	1, +VIII	2, +II	6, +II	6, +VIII
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>



$[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+} \Rightarrow \text{OH}_2$ als Ligand ist elektrisch ungeladen (L-Ligand)
 \hookrightarrow L-Liganden haben keinen Einfluss auf die OZ
 $\hookrightarrow \text{Ni}^{2+} \Rightarrow \text{OZ} = +\text{II}$
 \hookrightarrow 6 monodentate Liganden $\Rightarrow \text{KZ} = 6$

2. Welches ist der mehrzählige Ligand im Komplex-Kation $[\text{Rh}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$, und wie viele Koordinationsstellen besetzt jeder dieser mehrzähligen Liganden? Die Struktur des en-Liganden finden Sie in der Vorlesung.

Cl, 1	Cl, 1	en, 1	en, 2
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>



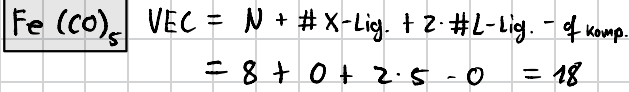
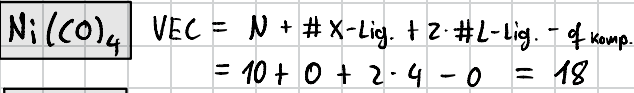
Bestimmen Sie die Oxidationszahl, die Koordinationszahl und die Anzahl der Valenzelektronen des Metalls.

- Da im Komplex zwei monodentate Cl^- -Liganden und zwei bidentate en-Liganden sind, haben wir eine K.Z. = 6.
- Cl^- ist ein X-Ligand und en ein L-Ligand (kein Einfluss auf die OZ)
 $\hookrightarrow [\text{Rh}(\text{Cl})_2]^+$
 $\text{OZ} = \varphi_{\text{Komplex}} - \sum_{\text{Lig.}} \varphi_{\text{Lig.}}$
 $\text{OZ} = +\text{III} - 2 \cdot (-\text{I}) = +\text{V}$
- d^n -Elektronenkonfiguration! $n = N - \text{OZ} = 9 - 3 = 6 \quad d^6$
- $\text{VEC} = N + \# \text{X-Liganden} + 2 \cdot \# \text{L-Liganden} - \text{Gesamtladung} = 9 + 2 + 2 \cdot 4 - 1 = 18$
 (Spalte im PSE, Bindungsstellen \hookrightarrow bidentat)

7. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (Sdp.: 43°C) und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (Sdp.: 103°C) sind bekannte, bei Raumtemperatur flüssige Carbonylkomplexe. $\text{Ni}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_6$ und $\text{Fe}(\text{CO})_6$ sind dagegen unbekannt. Warum?

Wenn man generell die Stabilität von Komplexen vergleicht, kann ein Anhaltspunkt sein, ob sie die 18-Elektronenregel erfüllen oder nicht. Wenn sie sie erfüllen, sind sie meistens besonders stabil \Rightarrow VEC bestimmen

Carbonylligand: $\text{C} \equiv \text{O} \Rightarrow$ netto nicht geladen \Rightarrow L-Ligand
 \hookrightarrow Generell haben Metalle in Metallcarbonylverbindungen die Oxidationszahl 0.

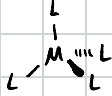


Die anderen Komplexe haben eine VEC > 18 was sie im Vgl. zu ihren obigen Analoga grundsätzlich instabiler macht.

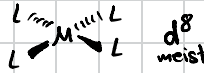
(Etwas schwammige Begründung, wegen sehr vieler Ausnahmen)

Strukturen der Komplexe

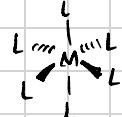
Generell sind extrem viele Strukturen bekannt, ihr behandelt vor allem drei:



Tetraedisch (4)



Quadratisch-Planar (4)



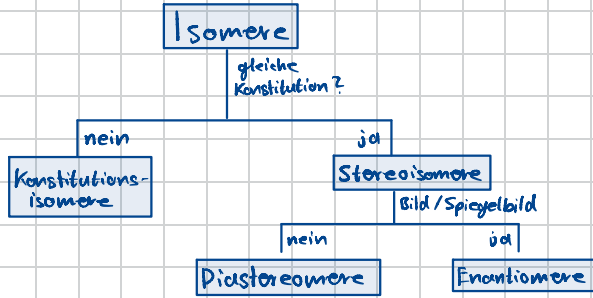
Oktäedrisch (6)

Aufg.: ACI 2023 S OZ, dⁿ, VEC und Struktur bestimmen

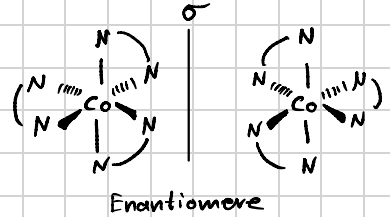
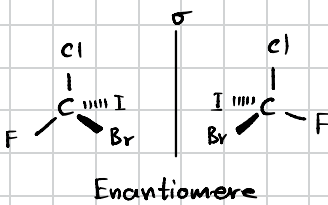
Verbindung	OZ	d ⁿ	VEC	Struktur
cis - PtCl ₂ (NH ₃) ₂	+II	8	16	
trans - NiCl ₂ (OH ₂) ₄	+II	8	20	
Na ₂ [Fe(CO) ₄]	-II	10	18	
[Cu(terpy) ₂](NO ₃) ₂	+II	9	21	
[Mn(OH ₂) ₆] ⁺ Br ₃ ⁻	+III	4	16	
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺ OH ⁻	+I	10	14	
[Pd(PPh ₃) ₄]	0	10	18	

Stereochemie

Isomerie: Gleiche Summenformel, jedoch unterschiedliche Verbindungen

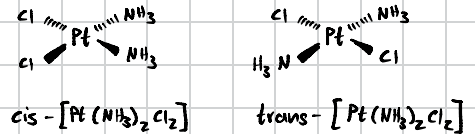
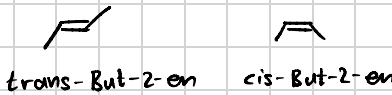


Chiralität: Ein Molekül ist chiral, wenn es mit seinem Spiegelbild durch Drehung nicht zur Deckung gebracht werden kann.



Enantiomere haben die exakt gleichen physikalischen Eigenschaften, jedoch unter Umständen versch. biologische Aktivität

cis/trans: Veraltete Nomenklatur für Diastereomere (neu E/Z-Nomenklatur)

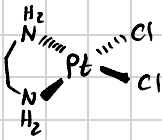


Diastereomere haben (leicht) unterschiedliche physikalische Eigenschaften (wie Siedepunkt, Löslichkeit etc.)

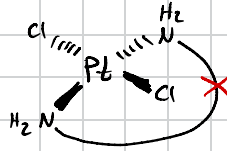
14. Obwohl die cis-Konfiguration von [Pt(en)Cl₂] bekannt ist, gibt es keine trans-Form der Verbindung. Erklären Sie warum.

Da en ein bidentater Ligand ist und Cl⁻ ein monodentater Ligand, hat der Komplex eine Koordinationszahl von 4. Mit KZ=4 ist entweder eine tetraedische oder eine quadratisch-planare Struktur möglich. Da in der Aufgabe von einer cis und einer trans Struktur die Rede ist, handelt es sich um eine quadratisch-planare Struktur.

cis:



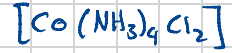
trans:



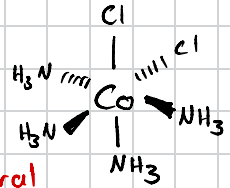
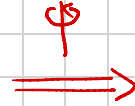
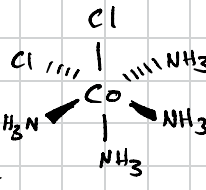
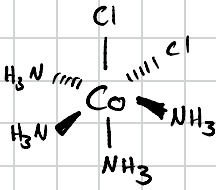
Für eine trans-Struktur ist der Ligand ein zu klein, um diese Distanz zu überbrücken.

3. Betrachten Sie die cis- und trans-Isomere des neutralen Komplexes $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$. Welches dieser beiden geometrischen Isomere kann als zwei Enantiomere vorkommen?

keines	das cis-Isomer	beide	das trans-Isomer
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

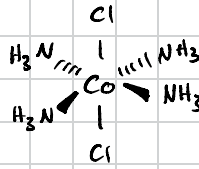
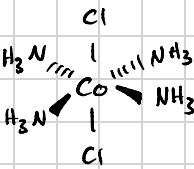


cis:



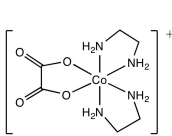
\Rightarrow nicht chiral

trans:

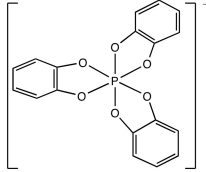


\Rightarrow nicht chiral

5. Die zwei Ionen A und B weisen eine oktaedrische Geometrie an den Zentralatomen Co bzw. P auf.



A

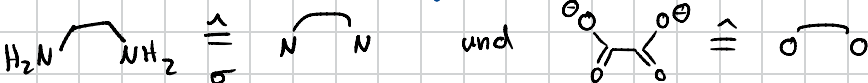


B

- a) Sind diese Ionen chiral? Erläutern Sie Ihre Antwort.
 b) A und B, ein Kation und ein Anion, können ein Salz der Zusammensetzung AB bilden. Wie viele solcher Salze gibt es und wie verhalten sie sich stereochemisch zueinander?

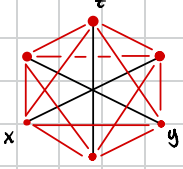
a) Ein Molekül ist allgemein dann chiral wenn es mit seinem Spiegelbild nicht zur Deckung gebracht werden kann. \Rightarrow Molekül und Spiegelbild zeichnen

(A)

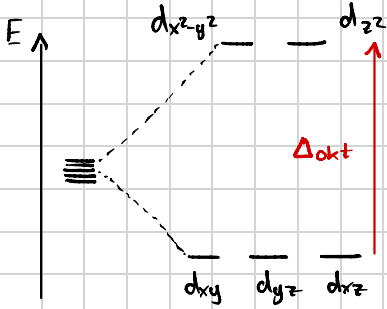


\Rightarrow chiral

Oktaeder:

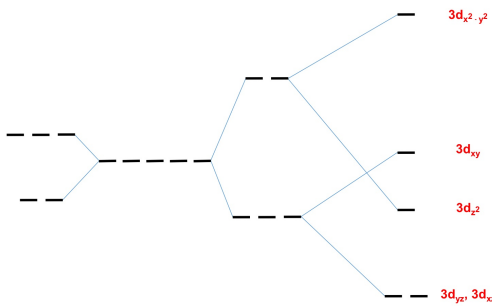


Die Orbitale d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} sind am weitesten von den Oktaederecken entfernt \Rightarrow energetisch günstiger
 d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$ zeigen gerade in diese Oktaedervecken weswegen sie energetisch ungünstiger sind



Die Ligandenfeldaufspaltung Δ_{okt} ist abhängig vom Metallion und den Liganden. Je höher der Ligand oder das Metallion in der spektrochemischen Reihe steht, desto grösser ist die Aufspaltung.

tetraedrisch freies Ion oktaedrisch quadratisch planar



Spektrochemische Reihe der Metallionen

$Mn(II) < Ni(II) < Co(II) < Fe(III) < Cr(III) < Co(III) < Ru(III) < Mo(III) < Pd(II) < Ir(III) < Pt(IV)$

Spektrochemische Reihe der Liganden

$I^- < Br^- < SCN^- < Cl^- < F^- < OH^- < H_2O < NCS^- < NH_3 < en < bipy < phen < CN^- \approx CO$

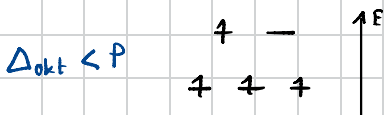
schwaches Feld $\xrightarrow{\text{zunehmende } \Delta_{okt}}$ starkes Feld

High Spin vs. Low Spin

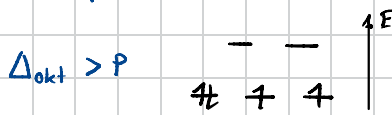
Zwei Elektronen im selben Orbital zu besetzen benötigt eine gewisse Spinpaarungsenergie. Sofern diese grösser als Δ ist, ist es energetisch günstiger zuerst die oberen Orbitale zu besetzen anstatt zuerst unten doppelt.

Orbitalbesetzung:

high spin: (schwaches Feld)



low spin: (starkes Feld)



11. Der Wert von Δ des Komplexes $[\text{CrF}_6]^-$ beträgt 182 kJ mol^{-1} .
- Berechnen Sie die erwartete Absorptionswellenlänge für die Anregung eines Elektrons aus dem energetisch niedrigeren in den energetisch höheren d -Orbitalsatz dieses Komplexes.
 - Welche Farbe hat dieser Komplex?

a) Δ ist diejenige Energiemenge, die nötig ist, um einen einen Mol Komplexmoleküle anzuregen:

$$E_{\text{abs}} = \frac{\Delta}{N_A} = \frac{182 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = \underline{\underline{3.022 \cdot 10^{-19} \text{ J}}}$$

Die absolute Energie E_{abs} für eine Anregung muss in eine Wellenlänge umgerechnet werden $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$

$$\Rightarrow \lambda = \frac{hc}{E_{\text{abs}}} = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{3.022 \cdot 10^{-19} \text{ J}} = 6.578 \cdot 10^{-7} \text{ m} = \underline{\underline{657.8 \text{ nm}}}$$

b) Die absorbierte Wellenlänge ist $\lambda = 657.8 \text{ nm}$, also wird die Farbe rot absorbiert, weswegen der Komplex dessen Komplementärfarbe als Farbe ist, also blaugrün.

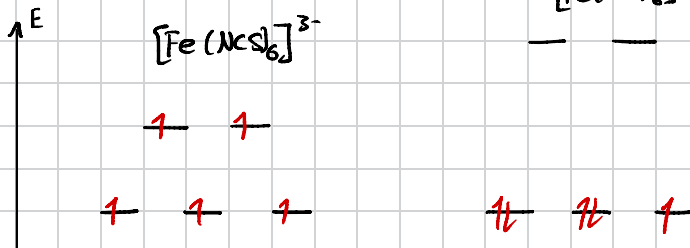
Absorbiertes Licht		Komplementärfarbe (beobachtete Farbe)
Wellenlänge [nm]	Farbe	
380-435	violett	gelb
435-480	blau	orange
480-500	blaugrün	rot
500-580	grün	purpur
580-595	gelb	violett
595-610	orange	blau
610-730	rot	blaugrün
730-770	purpur	grün

Blaugrün entspricht der additiven Farbmischung des vom Komplex nicht absorbierten Lichts.

12. Das $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Ion hat ein ungepaartes Elektron, das $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$ -Ion dagegen fünf ungepaarte Elektronen. Was können Sie daraus über die gegenseitige Stellung beider Liganden in der spektrochemischen Reihe schließen.

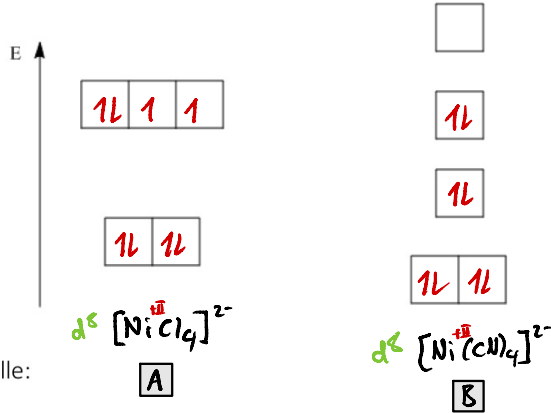
$d^5 [\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-} \Rightarrow$ high spin Komplex (schwaches Feld)

$d^5 [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \Rightarrow$ low spin Komplex (schwaches Feld)



CN^\ominus ist ein stärkerer Ligand als NCS^\ominus

6. Der Komplex $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ **A** besitzt tetraedrische Struktur, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ **B** ist ein planar quadratischer Low-Spin-Komplex.
- a) Ordnen Sie die unten angegebene Aufspaltungsschemata der d-Orbitale den Komplexen **A** und **B** zu und zeichnen Sie in beiden Fällen die Besetzung der Orbitale mit d-Elektronen ein.



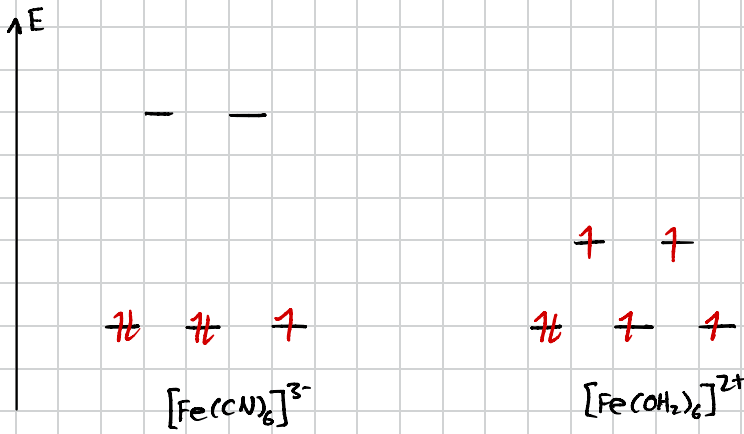
- b) Ergänzen Sie folgende Tabelle:

Komplex	$[\text{NiCl}_4]^{2-}$ A	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ B
Oxidationszahl des Ni-Ions	+II	+II
paramagnetisch	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
diamagnetisch	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

8. Betrachten Sie die zwei oktaedrischen Eisenkomplexionen $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ und $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Cyanid-Liganden führen zu einer starken Aufspaltung des Kristallfeldes, Wasser-Liganden zu einer schwachen.
- a) Ergänzen Sie folgende Tabelle:

Komplex	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
Oxidationszahl des Eisen-Atoms	+III	+II
Anzahl der d-Elektronen	d^5	d^6
high-spin Komplex	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
low-spin-Komplex	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
paramagnetisch	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
diamagnetisch	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

- b) Skizzieren Sie für beide Komplexe die Elektronenverteilung im oktaedrischen Kristallfeld.



9. Klassifizieren Sie die folgenden Aussagen als richtig oder falsch. (Lösungen ankreuzen)

Aussage	richtig	falsch
(i) Oktaedrische low-spin- d^6 -Komplexe sind diamagnetisch.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
(ii) Die Reaktion $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 3 \text{ en} \rightarrow [\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+} + 6 \text{ NH}_3$ ist spontan.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
(iii) Oktaedrische d^4 -Komplexe sind immer paramagnetisch.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
(iv) Das Komplexanion $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ erfüllt die 18-Elektronen-Regel.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
(v) Oktaedrische Komplexe mit d^8 -Konfiguration am Zentralatom können sowohl high-spin- als auch low-spin-Komplexe bilden.	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
(vi) Hydratisierte Zn^{2+} - und Ti^{4+} -Ionen sind farblos.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

10. Klassifizieren Sie die folgenden Aussagen als richtig oder falsch. (Lösungen ankreuzen)

Aussage	richtig	falsch
Es gibt oktaedrische Chelatkomplexe, die Enantiomere bilden können.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Oktaedrische high-spin- d^6 -Komplexe sind diamagnetisch.	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Oktaedrische d^3 -Komplexe sind paramagnetisch.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Der Komplex $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ erfüllt die 18-Elektronen-Regel.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Oktaedrische Komplexe mit d^7 -Konfiguration können sowohl high-spin- als auch low-spin-Komplexe bilden.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Mn^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen besitzen eine d^5 -Konfiguration.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>