

1. Klausur zur Vorlesung Koordinationschemie, SS 2014

25. Juli 2014, 9:00–10:30 Uhr

Name	Vorname	Matr.-Nr.	Code*
------	---------	-----------	-------

* unter „Code“ erscheinen Sie in der Ergebnisliste.

100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten

- (a)** $K_3[CuF_6]$ ist ein paramagnetisches, blassblaues Salz mit oktaedrisch koordiniertem Komplexanion. Benennen Sie die Verbindung. Ermitteln Sie mit Hilfe des Kristallfeldmodells, ob das Koordinationsoktaeder regulär oder verzerrt sein sollte. [5 P.] **(b)** Entnehmen Sie der Kristallfeldbehandlung, wieviele ungepaarte Spins auftreten und berechnen Sie die Zahl der effektiven Bohrschen Magnetonen (μ_{eff}), indem Sie nur den Spinanteil berücksichtigen. [5 P.] **(c)** $K_2[NiF_6]$ ist ein rotes, diamagnetisches Salz; der Ni–F-Abstand beträgt 1.776 Å. Skizzieren Sie die Elektronenverteilung in einem Kristallfeldaufspaltungsschema und bestimmen Sie die Ligandenfeldstabilisierungsenergie. [5 P.] **(d)** $LiMg[CoF_6]$ enthält ebenfalls ein MF_6 -Anion, nun aber ist der M–F-Abstand 1.920 Å. Der Unterschied der M–F-Abstände ist damit deutlich größer als es für ein vierwertiges und ein dreiwertiges Zentral-Ion gleicher Elektronenkonfiguration zu erwarten ist. Was kann die Ursache sein? [5 P.] **(e)** Skizzieren Sie an einem M–F-Fragment die möglichen Wechselwirkungen zwischen dem Zentralmetallatom und einem Fluorido-Liganden. [5 P.]
- Erklären Sie kurz die folgenden Sachverhalte: **(a)** Das Hexamminnickel(II)-Komplexkation ist in wässriger Lösung recht stabil ($\lg\beta = 10$), obwohl sich für den Komplex mehr als 18 Valenzelektronen (VE, wie viele genau?) errechnen. Im Gegensatz dazu ist das Komplexanion Hexacyanidonickelat(II) nicht bekannt. [5 P.] **(b)** Das Komplexkation Hexacarbonylisen(II) entspricht der 18-VE-Regel, zersetzt sich aber spontan in Anwesenheit von Wasser. [5 P.] **(c)** Hexacyanidoferrat(III) ist mit $\lg\beta = 44$ um fast zehn Zehnerpotenzen stabiler als Hexacyanidoferrat(II), obwohl nur letzteres der 18-VE-Regel entspricht. [5 P.] **(d)** Tetracyanidocuprat(I) ist tetraedrisch, Tetrachloridocuprat(III) ist quadratisch planar. [5 P.]

(e) Zwei Dinge noch: Formulieren Sie die Bruttobeständigkeitskonstante für den Komplex in **a**; formulieren Sie die Gleichung der in **b** beschriebenen Zersetzungsreaktion. [5 P.]
- (a)** Das Hexammincobalt(III)-Ion ist gelb, das Pentamminchloridocobalt(III)-Ion ist violett. Erklären Sie dies. [5 P.] **(b)** $[FeF_6]^{3-}$ ist farblos, $[Al(\text{quin})_3]$ (Hquin = 8-Hydroxychinolin [1-Aza-8-hydroxy-naphthalin]) ist grüngelb. Wie ist das zu erklären, da doch häufig die Farbe von Komplexen mit der Anregung von d-Elektronen erklärt wird, die Eisen(III) hat, Aluminium(III) aber nicht? [5 P.] **(c)** Welches Koordinationspolyeder und welche Isomere erwarten Sie für $[Al(\text{quin})_3]$? Skizzieren Sie kurz. [5 P.] **(d)** Ist $[Al(\text{quin})_3]$ überhaupt eine Koordinationsverbindung – sie enthält doch gar kein Übergangsmetall? [5 P.] **(e)** Welche Reaktion erwarten Sie als erste, wenn Sie festes $Na[AlCl_4]$ auf zunehmend höhere Temperaturen erhitzen? Erläutern Sie kurz die Regel, die hier sichtbar wird. [5 P.]
- (a)** Welche Zusammensetzung erwarten Sie für einen homoleptischen, elektroneutralen Carbonylkomplex von Chrom? Geben Sie die Formel an und begründen Sie kurz ihre Entscheidung. Benennen Sie die Verbindung mit systematischem Namen. [5 P.]

(b) Welches Produkt erwarten Sie, wenn Pentacarbonylisen(0) mit Lithiummethyl

umgesetzt wird? (Zeichnen Sie die Formel.) [5 P.] **(c)** Tetracarbonylhydridoferrat(1⁻) entsteht durch Reaktion von Pentacarbonyleisen(0) mit Hydroxid-Ionen. Analysieren Sie, ob es sich hierbei um einen Redoxprozess handelt. [5 P.] **(d)** Erklären Sie, warum sich Tetracarbonylhydridoferrat(1⁻) in protischen Medien mit überschüssigen Hydroxid-Ionen nicht in das Komplexanion Tetracarbonylferrat(2⁻) überführen lässt. Wie könnte man Natrium-tetracarbonylferrat(2⁻) stattdessen synthetisieren? [5 P.] **(e)** Skizzieren Sie ein Kristallfeldaufspaltungsschema für das $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ -Ion. [5 P.]

Viel Erfolg!