

Klausur zur Vorlesung **Koordinationschemie**, SS 2015

30. Juli 2015, 10:15–11:45 Uhr

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

* unter „Code“ erscheinen Sie in der Ergebnisliste.

100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten

- 1 Vanadium(IV) bildet in wässriger Lösung das blass-blaue Ion $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_5\text{O}]^{2+}$ mit der starken π -Base O^{2-} als Ligand, durch den das ($t_{2g} + e_g$)-Aufspaltungsschema der Metall-d-Orbitale in einem oktaedrischen Kristallfeld verändert wird (die z-Achse sei durch den Vanadium-Oxidoligand-Vektor bestimmt). **(a)** Geben Sie den systematischen Namen des Ions an. [3 P.] **(b)** Skizzieren Sie anhand der beteiligten Atomorbitale mögliche π -Wechselwirkungen zwischen Zentralmetall und Oxidoligand. [7 P.] **(c)** Wie wird das oktaedrische Aufspaltungsschema durch die π -Wechselwirkungen verändert? Skizzieren Sie das modifizierte Schema. [7 P.] **(d)** Skizzieren Sie anhand der denkbaren Anregungen, wie das UV/Vis-Spektrum aussehen sollte. [4 P.] **(e)** Warum ist die Farbe des Komplex-Ions nur blass? [4 P.]
- 2 In *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2543–2548 werden Verbindungen beschrieben, die gleich zwei Komplex-Ionen enthalten. An die dort beschriebenen Verbindungen angelehnt wäre ein $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5][\text{AlF}_5]$. **(a)** Benennen Sie die Verbindung. [3 P.] **(b)** Welche Koordinationspolyeder sind für die Koordinationszahl fünf denkbar? Würden Sie eines der genannten Polyeder für das Kation bevorzugen? ... und eines für das Anion? [8 P.] **(c)** Koordinative Bindungen werden in der Regel bei geringerer Energie gespalten als normale Bindungen. Wenden Sie diese Regel an und formulieren Sie für das doppelte Komplexsalz eine Serie von Reaktionsgleichungen, in denen eine dative Bindung nach der anderen gespalten wird, bis nur noch normale Bindungen übrig sind. [8 P.] **(d)** Eine reale Verbindung aus der Publikation ist $\text{NH}_4[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{AlF}_6]$. Skizzieren Sie das Aufspaltungsschema der Nickel-d-Orbitale im Sinne des Kristallfeldmodells und geben Sie die Ligandenfeldstabilisierungsenergie an. [6 P.]
- 3 **(a)** Welche Struktur und welchen Spinzustand sollte das Komplexkation $[\text{Rh}(\text{PMe}_3)_4]^+$ (Me = Methyl) aufweisen? Wenn Sie nun bedenken, dass der PMe_3 -Ligand einen größeren Platzbedarf hat als ein typischer Donorligand wie NH_3 , wie würden Sie die zuerst zugeordnete Ausgangsstruktur modifizieren? [8 P.] **(b)** Benennen Sie das Komplexkation aus **a**. [3 P.] **(c)** Welchen Wert hat n in den folgenden Formeln stabiler Carbonylmetall-Spezies: $[\text{V}(\text{CO})_n]^-$, $[\text{Cr}(\text{CO})_n]^{2-}$, $[\text{Mn}_2(\text{CO})_n]$, $[\text{Ni}_2(\text{CO})_n]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{H})(\text{CO})_n]^-$. [10 P.] **(d)** In den nachfolgend aufgeführten Komplexen liegt jeweils eine low-spin- d^6 -Elektronenkonfiguration am Zentralatom vor. Dennoch unterscheidet sich die Lage der CO-Valenzschwingung erheblich (in cm^{-1}): $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ (2090), $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ (2000), $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ (1860). Was ist die Ursache der Unterschiede? [4 P.]
- 4 Bei der Reaktion von Nickel mit einem Überschuss starker Salzsäure entsteht $[\text{NiCl}_4]^{2-}$. Palladium reagiert in ähnlicher Weise zu $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, falls zur Oxidation dieses Edelmetalls zugleich Luftsauerstoff anwesend ist. **(a)** Benennen Sie die beiden Komplexanionen. [3 P.] **(b)** Welche Struktur erwarten Sie für die Nickelverbindung? Welcher Spinzustand ergibt sich aus dem Aufspaltungsschema der d-Orbitale in diesem Ligandenfeld? Rechnen Sie mit Verzerrungen der zuerst zugeordneten Struktur? [8 P.] **(c)** Vergleichen Sie nun mit dem Pd-Komplex (Struktur, Aufspaltungsschema, Magnetismus, Verzerrungen) und geben Sie die Ursache für Unterschiede an. [8 P.] **(d)** Bei Zugabe eines großen Überschusses von Kaliumcyanid zu einer wässrigen Nickel(II)-

chlorid-Lösung wird kein Hexacyanonickelat(II) gebildet. Warum nicht? Was entsteht stattdessen? [6 P.] Zusatzfrage: Warum sollten Sie für den Versuch unter **d** nicht die ursprünglich erhaltene stark salzsaure Lösung verwenden? [2 Extrapunkte]

Begründen Sie Ihre Aussagen jeweils kurz.

Viel Erfolg!