

Klausur zur Vorlesung **Koordinationschemie**, SS 2016

3. August 2016, 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** (a) In welcher Form liegen Mangan(II)- und Cobalt(II)-Ionen in neutraler bis schwach saurer wässriger Lösung vor? Geben Sie jeweils Formel und Namen der Ionen an; erwarten Sie die Ionen im high- oder low-spin-Zustand? [4 P.] (b) Die Lösungen der beiden Ionen zeigen eine sehr blasse Farbe (Mn^{II} ist in verdünnter Lösung praktisch farblos, Co^{II} blassrosa). Begründen Sie dies mit Hilfe spektroskopischer Auswahlregeln. [8 P.] (c) Durch Zugabe überschüssiger Ammoniaklösung entsteht der Hexaammin-Komplex von Co^{II} in der wässrigen Lösung – dasselbe gilt für Ni^{II} . Dagegen ist der analoge Komplex von Mn^{II} auf diese Weise nicht zugänglich – ähnlich schwierig ist es bei Fe^{II} . Erklären Sie dies. [6 P.] (d) Was könnte man denn tun, um die wenig stabilen Komplexkationen $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ und $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ herzustellen? [2 P.] (e) Die Brutto-beständigkeitskonstante des Hexaamminnickel(II)-Komplexkations wird als $\lg \beta = 8.74$ angegeben. Was bedeutet diese Angabe? [4 P.]

Begründen Sie ihre Antworten, auch bei den folgenden Aufgaben.

- 2** Für $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Br}_2$ wurde μ_{eff} experimentell zu $4.75 \mu_{\text{B}}$ bestimmt. (a) Benennen Sie die Verbindung mit systematischem Namen. [2 P.] (b) Bestimmen Sie anhand des magnetischen Moments, ob ein high- oder low-spin-Komplex vorliegt. [4 P.] (c) Skizzieren und benennen Sie die Isomere, die die Komplexkation ausbilden könnte. [4 P.] (d) Das verwandte Ion $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ist nicht regulär, sondern entlang einer Achse gestreckt oktaedrisch aufgebaut; geben Sie den Grund hierfür an. [4 P.] (e) Skizzieren Sie die energetische Aufspaltung der d-Orbitale für das Hexaaquachrom(II)-Ion und markieren Sie die Übergänge, die zur blassblauen Farbe des Ions beitragen. [8 P.] (f) Das Aqua-chrom(II)-Ion ist mit $E^\circ(\text{Cr}^{2+/3+}) = -0.42 \text{ V}$ ein starkes Reduktionsmittel, das auch das Hexaaquacobalt(III)-Ion zur zweiwertigen Stufe reduzieren kann – allerdings viel langsamer als das Pentaqua-chlorido-cobalt(III)-Ion. Erklären Sie dies und geben Sie die Formel des bei der letzten Reaktion entstehenden Chrom(III)-Komplexes an. [6 P.] (g) Welche Reaktion sollte wegen des E° -Wertes das Experimentieren mit sauren Chrom(II)-Salzlösungen eigentlich unmöglich machen? [4 Extrapunkte für die Reaktionsgleichung]
- 3** Die Werte der molaren Extinktionskoeffizienten der intensivsten Banden im UV/Vis-Spektrum der Komplexe Tetrachloridocobaltat(II) und Hexaaquacobalt(II) unterscheiden sich etwa um den Faktor 100. (a) Erklären Sie dies und ordnen Sie dabei zu, welcher der beiden Komplexe den größeren Wert von ε_{max} aufweist. [8 P.] (b) Skizzieren Sie das d-Orbital-Aufspaltungsschema für beide Komplexe und geben Sie die Kristallfeldstabilisierungsenergie an. [8 P.] (c) Nehmen Sie nun noch drei weitere Komplexionen in die Betrachtung auf, nämlich Hexaaquacobalt(III), Hexaaquarhodium(III) und Hexaamminrhodium(III). Ordnen Sie nun die fünf Komplexionen nach steigender Kristallfeldaufspaltung und benennen Sie dabei die für die Größe der Aufspaltung maßgeblichen Parameter. [8 P.]
- 4** Ein weiterer oktaedrischer Rhodium-Komplex wird im Katalysezyklus des Monsanto-Essigsäure-Prozesses formuliert, nämlich $[\text{Rh}(\text{CH}_3)(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$ (**1**) mit facialer Anordnung der I^- -Liganden. (a) Benennen Sie das Komplex-Anion; skizzieren Sie dessen

Struktur sowie ein Kristallfeldschema, in das Sie die d-Elektronen des Zentralmetalls einfüllen. **[8 P.] (b)** Geben Sie für die drei Ligandtypen an, ob und warum es sich um Schwach- oder Starkfeldliganden handelt. **[6 P.] (c)** **1** entsteht aus dem Eduktkomplex $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ (**2**). Benennen Sie auch dieses Anion und geben Sie seine Struktur an. **[4 P.] (d)** Beschreiben Sie den Reaktionsschritt von **2** nach **1**. Wählen Sie dabei Ausdrücke aus der folgenden Liste aus: „nukleophiler/elektrophiler Angriff“, „oxidative Addition/reduktive Eliminierung“, „Koordination(slücke)“. **[6 P.]**

Viel Erfolg!