

2. Klausur zur Vorlesung Koordinationschemie, SS 2016

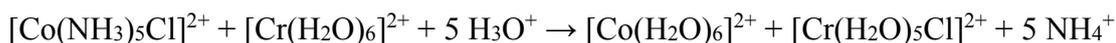
13. Oktober 2016, 10:15–11:45 Uhr

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

* unter „Code“ erscheinen Sie in der Ergebnisliste.

100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten

- 1 Sie haben den *inner-sphere*-Mechanismus anhand dieser Reaktion kennengelernt:



(a) Was ist das Charakteristische an diesem Mechanismus? [4 P.] **(b)** Skizzieren Sie den ersten Reaktionsschritt, also den Schritt vor der Elektronenübertragung. [6 P.] **(c)** ... und jetzt noch die Schritte nach der Elektronenübertragung bis zum Entstehen der Produkte auf der rechten Seite. [6 P.] **(d)** Woran liegt es, dass manche der Komplexionen inert hinsichtlich des Ligandenaustauschs sind, andere labil? [6 P.] **(e)** Erwarten Sie für die beiden Hexaaqua-Komplexe regulär, schwach verzerrt oder stark verzerrt oktaedrischen Aufbau? [6 P.]

Begründen Sie jeweils Ihre Antworten, auch bei den folgenden Aufgaben.

- 2 Im Zusammenhang mit dem trans-Effekt wurde die Reihenfolge $\text{NH}_3 < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^- < \text{CN}^-$ aufgestellt. **(a)** Was genau wird denn in dieser Reihenfolge immer größer? [4 P.] **(b)** Eine wichtige Anwendung findet der trans-Effekt bei der Synthese von Cisplatin, *cis*-Diammin-dichloridoplatin(II). Formulieren Sie die Syntheseschritte und erläutern Sie deren Steuerung durch den trans-Effekt. [6 P.] **(c)** Wie kann das trans-Isomer von Cisplatin hergestellt werden? Bedenken Sie bei Ihrer Antwort, dass Pt–N-Bindungen stabiler als Pt–Cl-Bindungen sind. [6 P.] **(d)** Welche Struktur hat Cisplatin? [4 P.] **(e)** Würde in einer wässrigen Nickel(II)-Salzlösung die Zugabe der jeweils doppelt-molaren Menge NH_3 und Cl^- zur Bildung eines Nickel-Komplexes gleicher Struktur führen? Wenn nicht, welche Reaktion könnte dann ablaufen (Gleichung). [6 P.]
- 3 **(a)** Begründen Sie, für welche Spezies der folgenden Komplexpaare Sie die jeweils größere Feldaufspaltung $10 Dq$ erwarten: Tris(ethyldiamin)cobalt(III)- und Tris(ethyldiamin)rhodium(III)-Ion; Tris(ethyldiamin)nickel(II)- und Hexaaquanickel(II)-Ion; Hexafluoridochromat(III)- und Hexaamminchrom(III)-Ion. Geben Sie zudem für alle Komplexe die Formeln an. [9 P.] **(b)** Welche Art der Isomerie ist beim ersten Komplexpaar aus **a** zu erwarten (Strukturformeln)? [4 P.] **(c)** Wovon hängt es ab, ob ein Nickel(II)-Komplex der Koordinationszahl vier im high- oder low-spin-Zustand vorliegt? Mit welcher Methode kann experimentell zwischen den beiden Elektronenkonfigurationen unterschieden werden? Welches Koordinationspolyeder ist jeweils zu erwarten? [8 P.]
- 4 **(a)** In wässrigen Cobalt(II)-Salzlösungen entsteht bei der Zugabe konzentrierter Salzsäure Tetrachloridocobaltat(II). Zeichnen Sie für dieses Komplexanion ein Aufspaltungsschema der d-Orbitale mit der zugehörigen Elektronenbesetzung und geben Sie die Ligandenfeldstabilisierungsenergie an. [8 P.] **(b)** Im UV/Vis-Spektrum einer Lösung von Hexaaquachrom(III) werden eine schwache Absorption bei 265 nm sowie etwas intensivere Banden bei 420 und 565 nm beobachtet. Ordnen Sie diese Absorptionsbanden den zu erwartenden Elektronenübergängen zu. [12 P.] **(c)** Welche Reaktion (Gleichung) erwarten Sie, wenn ein Hexacarbonylisen(II)-Salz zu Wasser gegeben wird? [5 P.]

Viel Erfolg!