

Klausur zur Vorlesung **Koordinationschemie**, SS 2017

18. August 2017, 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) Für welchen der nachfolgend aufgeführten Komplexe erwarten Sie eine Highspin-, für welchen eine Lowspin-Konfiguration: $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$, $[\text{Mn}(\text{ox})_3]^{3-}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$? Skizzieren Sie Kristallfelddiagramme mit der zugehörigen Elektronenbesetzung und berechnen Sie jeweils die Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE). [10 P.] (b) Welche der Komplexe sind diamagnetisch, welche paramagnetisch? Berechnen Sie den jeweils zu erwartenden Wert für das magnetische Moment μ_{eff} . [6 P.] (c) Benennen Sie alle Komplexe aus a mit systematischem Namen. [5 P.] (d) Welche Art der Komplexisomerie ist in drei der Fälle zu erwarten? Skizzieren Sie die Isomere. [4 P.]

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

- 2** (a) Welche Koordinationspolyeder erwarten Sie für die folgenden Komplexspezies: $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$ und $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$? (Sie können gerne die von der IUPAC empfohlenen Polyedersymbole verwenden) [10 P.] (b) Das Komplexsalz Pentaammin-nitrito-cobalt(III)-chlorid kann verschiedene Isomere bilden, darunter zwei, bei denen das Komplexkation die genannte Zusammensetzung beibehält. Geben Sie die systematischen Namen dieser beiden Isomere an und skizzieren Sie die Formeln. [8 P.] (c) Die Standardpotenziale $E^\circ(\text{X}_2/2\text{X}^-)$ betragen bei pH 0 +1.36 V für $\text{X} = \text{Cl}$ und +0.54 V für $\text{X} = \text{I}$. Welche Unterschiede erwarten Sie im Absorptionsspektrum beim Vergleich des Chlorido- mit dem Iodido-Komplex des Typs $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ bezüglich der Lage der charge-transfer-Banden? Welche andere Art von Banden ist im Fall von Chrom(III)-Komplexen in den UV-vis-Spektren noch von Bedeutung? [7 P.]
- 3** $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ (1) ist ein farbloser Feststoff; die oktaedrischen Moleküle gehören zur Punktgruppe O_h . (a) Skizzieren Sie für ein einzelnes Cr-C-O-Fragment die maßgeblichen Anteile der Metall-Ligand-Bindung zum einen durch Lewis-Formeln, und zum anderen durch die Überlappung passender Atomorbitale an Cr, C und O. [5 P.] (b) Die einzige C–O-Valenzschwingung liegt im IR-Spektrum bei 2000 cm^{-1} , sie wird also bei einer geringeren Energie angeregt als freies CO mit 2143 cm^{-1} . Woran liegt das? [5 P.] (c) Könnte es sein, dass es sich bei dieser IR-Absorption um die höchstsymmetrische Schwingung handelt (das wäre dann A_{1g}), bei der alle C- und O-Atome im gleichen Takt entlang ihrer Bindung schwingen? [5 P.] (d) 1 kann zu einem $[\text{Cr}(\text{CO})_n]^{2-}$ reduziert werden. Geben Sie n an und benennen Sie das Ion. [5 P.] (e) Welches Produkt erwarten Sie (Formelbild), wenn Sie eine Lösung von 1 mit der äquimolaren Menge Lithiumphenyl, LiPh, umsetzen? ... und dieses Produkt anschließend mit einem CH_3^+ -übertragenden Reagenz wie $\text{OMe}_3[\text{BF}_4]$ umsetzen (Formel des Endprodukts)? [5 P.]
- 4** Das blassblaue, deutlich verzerrt oktaedrische $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Ion ist ein starkes Reduktionsmittel. (a) Erläutern Sie die starke Verzerrung des Koordinationsoktaeders, skizzieren Sie die Aufspaltung der d-Orbitale; füllen Sie die d-Elektronen in das Schema ein und deuten Sie durch Pfeile an, welche Elektronenanregungen zur blauen Farbe beitragen. [6 P.] (b) Sowohl das Hexaammincobalt(III)- als auch das Pentaamminchloridocobalt(III)-Ion werden in saurer Lösung durch den Aquachrom-Komplex zum Hexa-

aquacobalt(II)-Ion reduziert, der Chlorido-Komplex aber sehr viel schneller als der Hexaammin-Komplex. Formulieren Sie die beiden Reaktionsgleichungen und geben Sie den Grund für die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten an. [7 P.] (c) Das Hexaaquachrom(II)-Ion ist gegenüber dem Ligandenaustausch labil, das Hexaaquachrom(III)-Ion ist inert. Woran liegt das? [6 P.] (d) Welches Produkt (Formel, Koordinationspolyeder, dieses regulär oder verzerrt, LFSE) erwarten Sie, wenn das Hexaaquacobalt(II)-Ion in halbkonzentrierte Salzsäure gebracht wird? [6 P.]

Viel Erfolg!