

# Klausur zur Vorlesung **Koordinationschemie**, SS 2018

20. Juli 2018, 10:15–11:45 Uhr

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

\* unter „Code“ erscheinen Sie in der Ergebnisliste.

**100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten**

- (a)** Vergleichen Sie die beiden Komplexe  $[\text{CoCl}_2(\text{py})_2]$  und  $[\text{PtCl}_2(\text{py})_2]$  (py = Pyridin). Welches Koordinationspolyeder (IUPAC-Polyedersymbol), welche Stereoisomere (Namen und Skizze) und welches magnetische Verhalten erwarten Sie jeweils? Zeichnen Sie dazu die entsprechenden Energiediagramme der d-Orbitale im Kristallfeld. Erwarten Sie für beide Komplexe eine intensive Farbe? Begründen Sie Ihre Entscheidung anhand spektroskopischer Auswahlregeln. **[20 P.]** **(b)** Welchen Gesamtspin  $S$  erwarten Sie für oktaedrische, tetraedrische und quadratisch-planare Nickel(II)-Komplexe? Geben Sie jeweils ein typisches Beispiel an. **[10 P.]**

*Begründen Sie jeweils Ihre Antworten, auch bei den folgenden Aufgaben.*
- (a)** Vergleichen Sie die beiden Komplexe  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (10 Dq = 20900  $\text{cm}^{-1}$ ) und  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$  (10 Dq = 38450  $\text{cm}^{-1}$ ). Welche Elektronenkonfiguration (*high* oder *low spin*) erwarten Sie jeweils? Geben Sie die Energiewerte für 10 Dq in nm an. Welche Abschätzung können Sie zur Größe der Spinpaarungsenergie  $P$  für  $\text{Mn}^{3+}$  treffen? Erwarten Sie für die beiden Komplexe eine große/kleine/keine Verzerrung der oktaedrischen Struktur? **[14 P.]** **(b)** Erwarten Sie für das Komplexanion  $[\text{Mn}(\text{ox})_3]^{3-}$  high- oder low-spin-Konfiguration? Geben Sie den systematischen Namen des Ions an. Welche Art der Isomerie ist zu erwarten? Erläutern Sie diese anhand von Formelskizzen. Wie ist die Isomerie bei der Namensbildung zu berücksichtigen? **[6 P.]**
- (a)** In den Alaunen,  $\text{M}^I[\text{M}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , sind die  $\text{M}^{\text{III}}$ -Zentralmetalle von sechs Aqualiganden koordiniert. Mit  $\text{M}^I = \text{Cs}$  wurden folgende  $\text{M}^{\text{III}}\text{-O}$ -Abstände bestimmt: Cr 1.963, Fe 1.994, Co 1.873 Å. Atomradien nehmen in einer Periode normalerweise von links nach rechts allmählich ab. Erklären Sie den Anstieg von Cr zu Fe und den enormen Sprung von Fe zu Co. **[10 P.]** **(b)** Die angesäuerte wässrige Lösung von Chromalaun ist violett, sie zeigt im sichtbaren Bereich des Spektrums zwei Absorptionsbanden (im Tanabe-Sugano-Diagramm tragen die angeregten Zustände die Kennzeichnung „ $^4\text{T}...$ “). Skizzieren Sie zunächst ein d-Aufspaltungsschema des Grundzustands und dann die Elektronenanordnungen in den angeregten Zuständen. **[10 P.]** **(c)** Erklären Sie, warum eine angesäuerte Lösung von Eisenalaun dagegen fast farblos ist. **[5 P.]**
- Das Anion  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$  ist die katalytisch wirksame Spezies im Monsanto-Essigsäureprozess. **(a)** Geben Sie Namen und Struktur des Ions an, skizzieren Sie das zugehörige d-Aufspaltungsschema, und füllen Sie Elektronen ein. **[5 P.]** **(b)** Im ersten Katalyseschritt reagiert das Anion mit Iodmethan. Beschreiben Sie den Ablauf der Reaktion; verwenden Sie dabei Begriffe wie Nukleophil, Elektrophil, Oxidation, etc., und skizzieren Sie die Struktur des Reaktionsprodukts. **[5 P.]** **(c)** Auch mit dem leichten Homolog des Rhodiums, Cobalt, sind Carbonylkomplexe bekannt, zum Beispiel das Anion  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ . Benennen Sie das Ion; welche Struktur erwarten Sie? **[5 P.]** **(d)** Im IR-Spektrum einer Lösung des Ions gibt es eine C-O-Valenzschwingung bei 1880  $\text{cm}^{-1}$ , also bei viel geringerer Anregungsenergie als bei CO-Gas (2143  $\text{cm}^{-1}$ ). Verwenden Sie auch Lewisformeln, um zu erklären, warum das so ist. **[5 P.]** **(e)** Die konjugierte Säure hat die Formel  $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}]$ . Benennen Sie auch diese Verbindung und überprüfen Sie, ob sie die 18-Elektronenregel erfüllt. **[5 P.]**

**Viel Erfolg!**