

2. Klausur zur Vorlesung Koordinationschemie, SS 2020

23. September 2020, 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** Die komplexen Kationen in $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ (**1**) und $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$ (**2**) haben mit $\lg\beta_{16} = 8,7$ und $\lg\beta_{13} = 18,4$ deutlich verschiedene Bruttobeständigkeitskonstanten. **(a)** Benennen Sie die beiden Verbindungen und geben Sie an, ob für das Kation Isomere formuliert werden können; wenn ja, skizzieren Sie die Isomeren. **[6 P.] (b)** Wo treten in **1** koordinative Bindungen auf, wo normale Bindungen? Wie unterscheiden sich die beiden Bindungsarten? **[6 P.] (c)** Skizzieren Sie für **1** die energetische Aufspaltung der d-Orbitale und errechnen Sie die Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE); erwarten Sie eine unverzerrte oktaedrische Anordnung der Liganden? **[6 P.] (d)** **1** entsteht, wenn eine wässrige Nickel(II)-chlorid-Lösung mit überschüssigem Ammoniak versetzt wird. Welche Reaktion (Gleichung) erwarten Sie, wenn Sie nur die zu NiCl_2 doppelte molare Ammoniakmenge einsetzen? **[6 P.] (e)** Wie ist die oben angegebene Konstante β_{16} definiert? Welcher Zusammenhang besteht zwischen β_{16} und den Schrittkonstanten K_1 bis K_6 ? Definieren Sie K_6 . **[6 P.] (f)** Geben Sie die Gleichgewichtskonstante K (oder $\lg K$) für das folgende Gleichgewicht an: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 3\text{en} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+} + 6\text{NH}_3$. **[6 P.] (g)** Der en-Komplex ist offensichtlich erheblich stabiler als der NH_3 -Komplex. Warum? Verwenden Sie bei Ihrer Begründung die Gibbs-Helmholtz-Beziehung. **[6 P.] (h)** Das Kation in **1** ist violett. Skizzieren Sie das Spektrum für den sichtbaren Bereich und das nahe UV. Ordnen Sie die Anregungen im 3d-Aufspaltungsschema zu. **[6 P.] (i)** Keine der Banden ist intensiver als $\epsilon = 10 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Passt dies zu den spektroskopischen Auswahlregeln? **[4 P.]**

Begründen Sie jeweils Ihre Antworten, auch bei der folgenden Aufgabe.

- 2 (a)** Betrachten Sie die Halogenidoferrate(III) $[\text{FeF}_6]^{3-}$ und $[\text{FeCl}_4]^-$. Das Quadrat des effektiven magnetischen Moments von Salzen dieser Anionen beträgt $(\mu_{\text{eff}})^2 = 35$. Wieviele ungepaarte Elektronen liegen demnach vor? Bestimmen Sie die LFSE bei beiden Komplexionen. **[6 P.] (b)** Lösungen des Fluoridokomplexes sind farblos, solche des Chloridokomplexes schwach gelblich. Passt das zu den Auswahlregeln? **[6 P.] (c)** Ein weiterer farbloser Hexaaquaeisen(III)-Komplex liegt im Cäsiumeisenalaun $\text{CsFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ vor. Der $\text{p}K_{\text{S}}$ -Wert des Komplexkations beträgt ca. 2. Vergleichen Sie mit dem $\text{p}K_{\text{S}}$ -Wert des Wassers und erklären Sie den deutlichen Unterschied. **[6 P.] (d)** Der Fe–O-Abstand im Alaun ist um $0,12 \text{ \AA}$ größer als der Co–O-Abstand im Cäsiumcobaltalaun. Das ist viel mehr als man bei direkten Nachbarn in der 3d-Reihe erwartet. Woran liegt das? **[6 P.] (e)** Alle genannten Eisen(III)-Verbindungen reagieren mit der dreifachen molaren Menge Phenanthrolin zu einem stabilen Komplexkation. Das magnetische Moment sinkt dabei; das $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ -Standardpotential steigt dagegen vom Aqua- ($E^\circ = 0,77 \text{ V}$) zum phen-Komplex ($E^\circ = 1,12 \text{ V}$). Erklären Sie die beiden Beobachtungen. **[6 P.] (f)** Bei der analogen Reaktion mit der sechsfachen molaren Cyanidmenge sinken dagegen sowohl das magnetische Moment als auch das Standardpotential ($E^\circ = 0,36 \text{ V}$). Erklären Sie auch das. **[6 P.] (g)** Das Kation $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$ (**3**) ist dagegen so wenig stabil, dass selbst Aqua- und Halogenidoliganden seine Bildung verhindern. Mit „nichtkoordinierenden“ Anionen wie $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ ist es aber fassbar. Greifen Sie ein FeCO-Fragment heraus und skizzieren Sie daran die für einen

Carbonylkomplex typischen Wechselwirkungen zwischen Metall- und Ligandorbitalen.
[6 P.] (h) Anders als in **3** ist die Fe–CO-Bindung im Anion $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ (**4**)
außerordentlich stabil. Verwenden Sie bei Ihrer Erklärung, warum das so ist, auch die
Wellenzahlen der C–O-Valenzschwingung von $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2204$ für **3** und 1790 für **4**.
[6 P.]

Viel Erfolg!