

2. Klausur zur Vorlesung Koordinationschemie, SS 2015

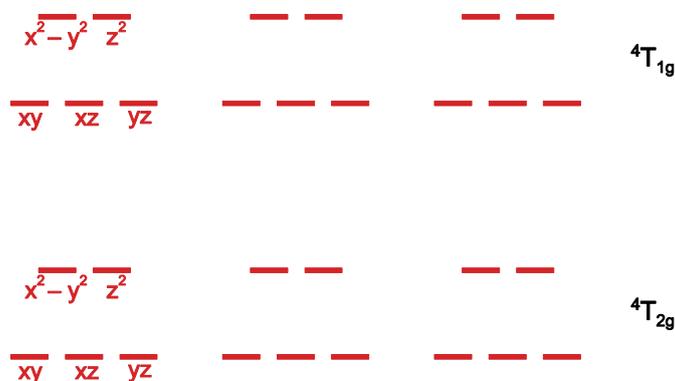
2. Oktober 2015, 8:15–9:45 Uhr

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

* unter „Code“ erscheinen Sie in der Ergebnisliste.

100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten

- 1** Das diamagnetische Ion $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ enthält den guten σ -Donor Cyanid neben dem starken π -Akzeptor NO^+ . **(a)** Zeichnen Sie die Lewis-Formeln der freien Ionen CN^- und NO^+ . **[4 P.]** **(b)** Skizzieren Sie das instabilste besetzte Molekülorbital („HOMO“) und das doppelt entartete stabilste unbesetzte MO („LUMO“) eines NO^+ -Ions. **[6 P.]** **(c)** Mit welchen Orbitalen des Zentralmetalls können diese drei Ligandorbitale eine bindende Wechselwirkung eingehen (die Fe-N-O-Richtung sei z)? Skizzieren Sie diese Wechselwirkungen, geben Sie an, ob es sich um σ - oder π -Bindungen handelt. Markieren Sie, welcher Bindungspartner die Bindungselektronen beisteuert; unterscheiden Sie Hin- und Rückbindungen. **[8 P.]** **(d)** Rückbindungen sind zwischen dem Zentralmetall und den Cyanido-Liganden praktisch bedeutungslos. Erklären Sie dies. **[4 P.]** **(e)** Die Zweielektronen-Reduktion des Komplexes führt zu $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{NO})]^{3-}$. Erklären Sie, warum bei der Reduktion ein Cyanidoligand abgespaltet wird. **[4 P.]**
- 2** Das $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Ion ist ein Komplex mit großer Stabilitätskonstante. Das Spektrum zeigt im sichtbaren Bereich zwei Banden. Das Tanabe-Sugano-Diagramm zeigt dementsprechend zwei Anregungen vom ${}^4\text{A}_{2g}$ -Grundzustand an: bei niedrigerer Energie zu einem angeregten ${}^4\text{T}_{2g}$ -, bei der ca. 1.3-fachen Energie zu einem ${}^4\text{T}_{1g}$ -Zustand. **(a)** Formulieren Sie die Bruttobeständigkeitskonstante des Komplex-Ions sowie die Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE). **[4 P.]** **(b)** Ein Amminkomplex wie $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ entsteht beim Versetzen einer Nickel(II)-chlorid-Lösung mit einem Überschuss $\text{NH}_3(\text{aq})$ augenblicklich, der viel stabilere Chrom(III)-Komplex kann auf diese Weise jedoch nicht hergestellt werden. Warum nicht? Was geschieht stattdessen? **[6 P.]** **(c)** Welches Produkt erwarten Sie für die Reaktion von Hexacyanidoferrat(III) mit Hexaaquachrom(II)? **[6 P.]** **(d)** Ergänzen Sie das leere Diagramm zu den angeregten Mikrozuständen des Hexaamminchrom(III)-Ions (unten: niedrige Energie, oben: höhere Energie) und skizzieren Sie ganz unten darunter noch den ${}^4\text{A}_{2g}$ -Grundzustand. **[8 P.]**



- 3** Das $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ -Ion entsteht beim Auflösen von CoCl_2 in ausreichend konzentrierter NaCl -Lösung als tintenblaues Komplex-Anion. **(a)** Benennen Sie das Anion, skizzieren Sie das Aufspaltungsschema der d-Orbitale im Kristallfeld und geben Sie die LFSE an. **[8 P.]** **(b)** IUPACs Polyedersymbol ist $T-4$. Erwarten Sie auch volle T_d -Symmetrie? **[4 P.]** **(c)** Warum ist die Farbe des Komplexanions so intensiv? **[4 P.]** **(d)** Welches Produkt erwarten Sie, wenn Sie der Lösung einen Überschuss Natriumcyanid zufügen (Formel, Struktur, Spinzustand)? **[8 P.]**
- 4** **(a)** Für den Neutralkomplex $[\text{V}(\text{bpy})\text{Cl}_n]$ wurde das magnetische Moment zu $\mu_{\text{eff}} = 1.77 \mu_{\text{B}}$ bestimmt. Ermitteln Sie hieraus den Wert für n . Benennen Sie den Komplex mit systematischem Namen. **[6 P.]** **(b)** In Kristallen von CrF_2 und MnF_2 ist das Zentralatom von sechs Fluorid-Ionen umgeben. Während MnF_2 in der Rutilstruktur mit sechs annähernd gleich langen Mn–F-Abständen kristallisiert, sind in der verzerrten monoklinen Variante des CrF_2 zwei der sechs Cr–F-Bindungen deutlich länger als die übrigen vier. Erklären Sie dies. **[6 P.]** **(c)** In den Alaunen, $\text{M}^{\text{I}}[\text{M}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sind die M^{III} -Zentralmetalle von sechs Aqualiganden koordiniert. Mit $\text{M}^{\text{I}} = \text{Cs}$ wurden die folgenden $\text{M}^{\text{III}}\text{--O}$ -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. **[8 P.]** **(d)** Erläutern Sie, in welcher Isomerieart die Salze $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Cr}(\text{ox})_3]$ und $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{ox})][\text{Cr}(\text{en})(\text{ox})_2]$ zueinander stehen. Welche Isomerie ist außerdem bei den einzelnen Komplexionen zu berücksichtigen? Verwenden Sie zur näheren Erläuterung Strukturbilder. **[6 P.]**

Begründen Sie Ihre Aussagen jeweils kurz, aber hinreichend.

Viel Erfolg!