

2. Klausur zur Vorlesung Koordinationschemie, SS 2017

10. Oktober 2017, 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** (a) Geben Sie die Werte für m und n in den nachfolgend aufgeführten Formeln an. Benutzen Sie dazu die in Klammern angegebenen experimentell ermittelten Werte von $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$: $[\text{Cr}(\text{ox})_n]^{m-}$ (3.78), $\text{K}_m[\text{Fe}(\text{CN})_n]$ (1.85), $[\text{Fe}(\text{acac})_n]$ (5.89), $[\text{Co}_m(\text{CO})_n]$ (0), $\text{K}_m[\text{Fe}(\text{CN})_n]$ (0). Benennen Sie zudem alle Komplexe mit systematischem Namen. [20 P.] (b) Skizzieren Sie den Aufbau von Tris(hydroxychinolinato)aluminium(III) und erklären Sie, warum dieser Komplex grüngelb ist, Tetrahydroxidoaluminat(III) dagegen farblos. Geben Sie für beide Komplexe das jeweilige Koordinationspolyeder an. [5 P.]
Begründen Sie jeweils Ihre Antworten, auch bei den folgenden Aufgaben.
- 2** (a) Ordnen Sie die nachfolgenden Symbole in zueinander entsprechenden Paaren an und erläutern Sie den Unterschied in ihrer Verwendung: O_h , $T-4$, $SP-4$, T_d , D_{4h} , $OC-6$. [5 P.] (b) Bezeichnen Sie den Komplex $[\text{Ni}(\text{dmg})_2]$ (1) mit systematischem Namen und zeichnen Sie eine Lewisformel. Welche Koordinationsfigur erwarten Sie für 1? Ordnen Sie eines der unter a angegebenen Polyedersymbole zu. Skizzieren Sie ein Energieniveauschema der d-Orbitale mit Elektronenbesetzung; welche magnetischen Eigenschaften ergeben sich hieraus für 1? [15 P.] (c) Geben Sie an, welche Art von Komplexisomerie beim Tetraaquadichloridochrom(III)-Kation auftreten kann. Zeichnen Sie hierzu Strukturbilder. [5 P.]
- 3** $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ (1) ist eine farblose Flüssigkeit; die tetraedrischen Moleküle gehören zur Punktgruppe T_d . (a) Skizzieren Sie für ein einzelnes Ni-C-O-Fragment die maßgeblichen Anteile der Metall-Ligand-Bindung zum einen durch Lewis-Formeln, und zum anderen durch die Überlappung passender Atomorbitale an Ni, C und O. [5 P.] (b) Die einzige C–O-Valenzschwingung liegt im IR-Spektrum bei 2056 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_1), bei der alle C- und O-Atome im gleichen Takt entlang ihrer Bindung schwingen? [5 P.] (d) Analog zu 1 kann eine Eisenverbindung $[\text{Fe}(\text{CO})_n]$ (2) hergestellt werden. Geben Sie n an und benennen Sie die Verbindung. [5 P.] (e) Welches Produkt erwarten Sie (Formelbild), wenn Sie 2 mit einem Alkali-hydroxid umsetzen? [5 P.]
- 4** Cobalt(II)-Salze reagieren unter Luftausschluss mit überschüssiger Cyanidlösung nicht zu einem dem sehr stabilen $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ analogen $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$, sondern zum sehr oxidationsempfindlichen Ion $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$. (a) Was spricht denn gegen ein Hexacyanidocobaltat? [5 P.] (b) Welche Reaktion (Gleichung) erwarten Sie, wenn Luftzutritt zugelassen wird? Geben Sie die Formel und den Namen des entstehenden Cobaltkomplexes an, skizzieren Sie ein d-Orbital-Aufspaltungsschema und füllen Sie die d-Elektronen des Zentralmetallatoms ein. [10 P.] (c) $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ wird auch durch $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ oxidiert. Nach der Reaktion lässt sich ein zweikerniger Komplex isolieren. Geben Sie dessen Aufbau an und erläutern Sie, wieso nicht einkernige Produkte entstehen; gehen Sie dabei auch auf den Reaktionsmechanismus ein und benennen sie ihn. [10 P.]

Viel Erfolg!