

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 cm^{-1}) und $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ (10 Dq = 38450 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 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 M^{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 „ ^4T ...“). 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 cm^{-1} , also bei viel geringerer Anregungsenergie als bei CO-Gas (2143 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!