

2. Klausur zur Vorlesung Koordinationschemie, SS 2018

2. Oktober 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

- 1 (a) Tris(acetylacetonato)aluminium(III) enthält normale und auch koordinative Bindungen. Erläutern Sie die beiden Bindungstypen unter Berücksichtigung der Bindungsdissoziation. Geben Sie für das Beispiel an, wie viele Bindungen jeden Typs jeweils vorliegen. Erwarten Sie in der Molekülstruktur unterschiedliche oder gleiche Al–O-Abstände? [9 P.] (b) Welche Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE) errechnet sich für diesen Komplex? [2 P.] (c) Für die nachfolgend aufgeführten Komplexe wurden folgende Werte für die Ligandenfeldaufspaltung $10 Dq/nm$ gefunden: $[CrF_6]^{3-}$ 667; $[Cr(CN)_6]^{3-}$ 376; $[CrF_6]^{2-}$ 455. Erklären Sie die Ursache für die unterschiedlichen Werte und geben Sie die Energien in Wellenzahlen an. [8 P.] (d) Berechnen Sie die LFSE für die beiden Fluoridokomplexe aus c sowie für das Tetrachloridocobalt(II)-Ion. [6 P.]

Begründen Sie jeweils Ihre Antworten, auch bei den folgenden Aufgaben.

- 2 (a) Zu wässrigen Lösungen der Sulfate von Aluminium(III), Eisen(III) und Kupfer(II) wird jeweils tropfenweise konzentrierte Ammoniaklösung gegeben. Zunächst bildet sich in jedem Fall ein Niederschlag, der sich im Ammoniaküberschuss in zwei Fällen unter Komplexbildung wieder auflöst. Formulieren Sie hierfür die Reaktionsgleichungen und benennen Sie die Komplexe mit systematischen Namen. Begründen Sie, warum sich hierbei unterschiedlich zusammengesetzte Komplexe hinsichtlich der Art der Liganden und der Koordinationszahl bilden. [10 P.] (b) Geben Sie an, wie viele ungepaarte Spins die folgenden Komplexe aufweisen: $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ und $[Mn(CN)_6]^{3-}$. Berechnen Sie jeweils die Zahl der effektiven Bohrschen Magnetonen (μ_{eff}), indem Sie nur den Spinanteil berücksichtigen. [12 P.] (c) Das Permanganat-Ion ist intensiv violett. Wie ist das zu erklären, da eine d^0 -Konfiguration vorliegt, also keine Elektronenübergänge zwischen den d-Orbitalen zu erwarten sind? [3 P.]
- 3 Bei der Reaktion von überschüssigem Natriumoxalat mit Metall(III)-Salzlösungen entstehen Anionen des Typs $[M(ox)_3]^{3-}$. (a) Skizzieren Sie die Struktur und zeichnen Sie die Symmetrieelemente des Komplexanions ein. [5 P.] (b) Für $M = Fe$ sind diese Lösungen farblos. Warum? [5 P.] (c) Für $M = Cr$ sind sie grün. Skizzieren Sie grob das UV-vis-Spektrum und ordnen Sie die d-d-Übergänge zu. [5 P.] (d) Ist es für $M = Fe$ denkbar, dass sich aus der Lösung frei gewachsene Kristalle wie Bild und Spiegelbild verhalten? Ist es für $M = Cr$ denkbar? [5 P.] (e) Ist es für $M = Fe$ denkbar, in Lösung Enantiomere zu trennen, zum Beispiel an einer chiralen stationären Phase wie der Cellulose der Papierchromatographie? Ist es für $M = Cr$ denkbar? [5 P.]
- 4 Die quadratisch-pyramidale Spezies $[Mn(CO)_5]$ ist als Radikal kein stabiler Carbonylmetall-Komplex. (a) Geben Sie den Namen des Radikals und die Gesamtelektronenzahl an. [5 P.] (b) Leiten Sie das zugehörige d-Aufspaltungsschema vom Oktaeder ab, indem Sie einen Liganden entlang z entfernen, und füllen Sie Elektronen ein. Skizzieren Sie das spintragende Orbital [5 P.] (c) Welche Formel und welche Struktur (Skizze) erwarten Sie für das stabile, isolierbare Carbonylmangan, einem gelben Feststoff? [5 P.] (d) Ebenfalls isolierbar ist ein durch Reduktion mit Natrium erhältliches Carbonylmanganat. Geben Sie dessen Formel an und umreißen Sie, mit welcher spektroskopischen

Methode die geometrische Anordnung der Carbonylliganden bestimmt werden kann.
[5 P.] (e) Weniger stabil sind Carbonylkomplexe mit Zentralmetallen in positiver Oxidationsstufe. Ein Beispiel ist die Bildung eines Carbonylkupfer-Komplexes in der quantitativen Analyse CO-haltiger Gasgemische gemäß $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^+ + \text{CO} \rightarrow [\text{Cu}(\text{CO})(\text{NH}_3)_3]^+ + \text{NH}_3$. Benennen Sie die beiden Komplexe und geben Sie ihre Strukturen an. **[5 P.]**

Viel Erfolg!