

2. Klausur zur Vorlesung Koordinationschemie, SS 2019

4. Oktober 2019, 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) Welche Faktoren beeinflussen in Koordinationsverbindungen die Größe der Kristallfeldaufspaltung? Erläutern Sie dazu wenigstens vier Aspekte. Erklären Sie in diesem Zusammenhang auch den Unterschied in der Größe der Kristallfeldaufspaltung der Komplexionen der beiden Blutlaugensalze. [10 P.] (b) Für welches n ist in oktaedrischen Komplexen eine high- oder low-spin- d^n -Konfiguration möglich? Welche Einflussgrößen bestimmen, ob es bei diesen Konfigurationen dann zum high- oder low-spin-Komplex kommt? Wie können Sie experimentell am Beispiel des d^7 -Falls zwischen beiden Konfigurationen unterscheiden? Geben Sie zudem an, wie sich für die d^7 -Fälle jeweils die LFSE (Ligandenfeldstabilisierungsenergie) errechnet. [10 P.] (c) Erwarten Sie für den Fall des Komplexes $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS}-\kappa\text{N})]^{2+}$ spin- und paritätserlaubte Elektronenübergänge innerhalb der d-Orbitale? [5 P.]

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

- 2 (a) Vergleichen Sie die Komplexe $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$ und $[\text{NiCl}_4]^{2-}$. Welches Koordinationspolyeder (IUPAC-Polyedersymbol verwenden), welchen Gesamtspin S und welches magnetische Verhalten erwarten Sie in jedem einzelnen Fall? Benennen Sie alle Molekülonen mit systematischem Namen. [9 P.] (b) Zeichnen Sie für die Nickel(II)-Komplexe aus der ersten Teilaufgabe entsprechende Energiediagramme der d-Orbitale im Kristallfeld. [4 P.] (c) Es ist lediglich *ein* einkerniges homoleptisches Metallcarbonyl von Nickel bekannt. Welche Formel hat dieser Komplex? Erkennen Sie Gemeinsamkeiten im Molekülbau und in der Bindungssituation der gesuchten Verbindung zum o.g. $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$? Beschreiben Sie kurz das Prinzip der Hin- und Rückbindung. Gehen Sie dabei auf die Eigenschaften ein, die einerseits das Zentralatom und andererseits die Liganden mitbringen sollten, sodass in diesen Fällen, fast uneingeschränkt, die 18-Elektronenregel gilt. [7 P.] (d) Eine Ausnahme von der zuvor genannten Regel ist das einkernige homoleptische Vanadiumcarbonyl. Welche Zusammensetzung hat es, und wie könnte durch eine chemische Reaktion eine Spezies erhalten werden, die der 18-Elektronenregel folgt? Geben Sie dafür eine Gleichung an, und bezeichnen Sie das gebildete Molekül mit systematischem Namen. [5 P.]
- 3 Bei der Reaktion von Cobalt(II)-Salzen mit überschüssiger Cyanidlösung entsteht unter Luftausschluss nicht ein dem sehr stabilen $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ analoges $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$, sondern das sehr oxidationsempfindliche Ion $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$. (a) Was spricht denn gegen das Hexacyanidocobaltat? [5 P.] (b) Welche Reaktion 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 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.]
- 4 Eine grüne Lösung des Komplexions $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ ergibt ungefähr dasselbe Spektrum im sichtbaren Bereich wie eine Lösung des $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ -Ions. (a) Welche Gemeinsamkeit,

welche die Stellung in der spektrochemischen Reihe maßgeblich bestimmt, und beide Liganden zum Beispiel von Wasser unterscheidet, haben diese Liganden? [5 P.] (b) Skizzieren Sie eines der Enantiomere des Oxalatochromats und zeichnen Sie alle Symmetrieelemente ein. Ordnen Sie zu, ob das gewählte Isomer das Δ - oder das Λ -Enantiomer ist. [5 P.] (c) Halten Sie es für denkbar, eine Lösung von $rac-[Cr(ox)_3]^{3-}$ in die Enantiomere zu trennen? Wie könnte das gelingen? [5 P.] (d) Skizzieren Sie das zu erwartende Spektrum dieser Oxalato-Komplexe im sichtbaren Bereich. [5 P.] (e) Markieren Sie die Absorptionsbande, bei der Sie die Kristallfeldaufspaltung $10 Dq$ ablesen können. Welche Anregung führt im UV-Bereich des Spektrums zu einem steilen Anstieg der Absorption? [5 P.]

Viel Erfolg!