

Klausur zur Vorlesung **Koordinationschemie**, SS 2020

30. Juli 2020, 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)** Geben Sie Struktur und Spinzustand von *trans*-[PtCl₂(NH₃)₂] an und nennen Sie den systematischen Namen; skizzieren Sie die Aufspaltung der d-Orbitale und fügen Sie die Elektronen ein. Wie können Sie den Magnetismus der Verbindung messen? [7 P.]

(b) Welche Werte für *n* ergeben sich für die folgenden stabilen Carbonylkomplexe: [Fe(CO)_nH]⁻, [Co₂(CO)_n], [Mn(CO)_n]⁻, [Rh(CO)_nI₂]⁻ und [MnBr(CO)_n]? [10 P.]

(c) IR-spektroskopisch werden die folgenden CO-Valenzschwingungen $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ gefunden: [Fe(CO)₆]²⁺ 2204, [Fe(CO)₅] 2034 und 2013, [Fe(CO)₄]²⁻ 1790. Erklären Sie die unterschiedliche Bandenlage. Warum zeigt [Fe(CO)₅] zwei Carbonylbanden, die beiden anderen nur eine? Benennen Sie die drei Eisenkomplexe. [8 P.]

Begründen Sie jeweils Ihre Antworten, auch bei den folgenden Aufgaben.
- (a)** Eine Verbindung der Zusammensetzung CoCl(SO₄)·5NH₃ wird in Wasser gelöst. Bei Zugabe von BaCl₂-Lösung fällt ein farbloser Niederschlag aus, nicht aber bei Zusatz von AgNO₃ in salpetersaurer Lösung. Welche Komplexverbindung liegt vor? Gibt es ein denkbares Isomer? [5 P.]

(b) [Fe^{III}L₆]-Komplexe sind im kristallinen Zustand bekannt mit L = SCN⁻, ½ phen, CN⁻, H₂O, F⁻. Für welches L erwarten Sie einen high-spin-, für welches L einen low-spin-Komplex? [10 P.]

(c) Lösungen von Eisen(III)-Ionen werden beim Versetzen mit Thiocyanat tiefrot – viel intensiver als für einen d-d-Übergang zu erwarten. Wie erklären Sie dies? [5 P.]

(d) Geben Sie den Wert für *n* in der Formel [Cr(NH₃)₆]ⁿ⁺ an, der sich aus einem μ_{eff} von 4,85 μ_{B} ergibt. [5 P.]
- (a)** Kupfer(II)-Salze bilden in schwach saurer Lösung den Aquakomplex [Cu(H₂O)₆]²⁺. Welche Struktur erwarten Sie? [5 P.]

(b) Bei NH₃-Zugabe bilden sich Komplexe mit einem bis fünf Amminliganden. Was bedeuten die Zahlenangaben $\lg \beta_4 = 12,0$ und $\lg \beta_5 = 11,2$? Errechnen Sie die Schrittkonstante $\lg K_5$ aus diesen Werten, formulieren Sie das Gleichgewicht, auf das sich K_5 bezieht, und geben Sie dessen Lage an. [10 P.]

(c) Welchen Aufbau hat der Kupfer(II)-Komplex mit vier Amminliganden? [5 P.]

(d) Der Amminligand steht in der spektrochemischen Reihe rechts vom Chloridoliganden, also bei höherem f_L -Wert. Woran liegt das? [5 P.]
- (a)** Kupfer(I) und Kupfer(II) bilden wenig stabile Tetrachloridocuprate. Welche Struktur erwarten Sie für [CuCl₄]³⁻? Skizzieren Sie die d-Orbitalaufspaltung im Ligandenfeld. Welche strukturelle Änderung erwarten Sie bei der Oxidation zu [CuCl₄]²⁻? [10 P.]

(b) Das eine Cuprat ist farblos, das andere grün. Ordnen Sie zu. [5 P.]

(c) Auch mit Cobalt(II) bildet sich ein Tetrachloridokomplex. Stellen Sie auch hier den Bezug zwischen d-Orbitalaufspaltung und Struktur her, und bestimmen Sie die Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE). [5 P.]

(d) Das blaue [CoCl₄]²⁻-Ion ist deutlich intensiver farbig als das nur blass rosafarbene Hexaaquacobalt(II)-Ion. Erklären Sie dies. [5 P.]

Viel Erfolg!