

Klausur zur Vorlesung **Koordinationschemie**, SS 2009

23. Juli 2009, 9:00–10:00 Uhr

Name	Vorname	Matr.-Nr.	Punkte	Note
------	---------	-----------	--------	------

100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten

- (a)** Wie kann mittels chemischer Methoden zwischen den isomeren Verbindungen Pentaamminbromidocobalt(III)-sulfat und Pentaamminsulfatocobalt(III)-bromid bzw. Tetraaquadichloridochrom(III)-chlorid-Dihydrat und Pentaquachloridochrom(III)-chlorid-Hydrat unterschieden werden? Benutzen Sie zur Erläuterung vollständige Reaktionsgleichungen unter Beachtung der Regeln zur Formelschreibweise für Komplexverbindungen. **[10 P.]** Geben Sie an, um welche Art von Komplexisomerie es sich jeweils handelt und erläutern Sie unter Verwendung von Strukturbildern, welche Isomerie beim Tetraaquadichloridochrom(III)-Kation außerdem auftritt. **[5 P.]**

(b) Erläutern Sie, in welcher Isomerieart die Verbindungen $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Cr}(\text{ox})_3]$ und $[\text{Cr}(\text{ox})_2(\text{en})][\text{Cr}(\text{ox})(\text{en})_2]$ zueinander stehen und welche Isomerie bei den einzelnen Komplexionen zu berücksichtigen ist (Strukturbilder verwenden). **[10 P.]**
- Die Verbindungen FeF_2 und Kalium-hexafluoridocobaltat(III) enthalten jeweils oktaedrisch koordinierte Zentralatome. Das UV-Vis-Spektrum von FeF_2 weist zwei Absorptionsbanden mit Maxima bei 6 990 und 10 660 cm^{-1} auf, während die Cobaltverbindung Absorptionen bei 11 500 und 14 500 cm^{-1} zeigt. Geben Sie die Werte der Absorptionsmaxima in nm an und begründen Sie, welche der beiden Verbindungen den größeren Wert Δ_{O} aufweist und weshalb. Erläutern Sie anhand von Aufspaltungsschemata, welche spinerlaubten Elektronenübergänge für diese Verbindungen zu erwarten sind. Wie erklären Sie sich das Auftreten von zwei Banden in den UV-Vis-Spektren? **[20 P.]**
- Geben Sie den Wert n in den nachfolgend aufgeführten Formeln an. Benutzen Sie dazu die in Klammern angegebenen experimentell ermittelten Werte von μ_{eff} : (a) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{n+}$ (4.85 μ_{B}); (b) $[\text{VCl}_n(\text{bpy})]$ (1.77 μ_{B}); (c) $\text{K}_n[\text{V}(\text{ox})_3]$ (2.80 μ_{B}); (d) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{n-}$ (3.94 μ_{B}). **[20 P.]**
- (a)** Bei der Reaktion von NiBr_2 mit einem Liganden L werden zwei Verbindungen erhalten: paramagnetische grüne Kristalle mit der Molekülformel $[\text{NiBr}_2\text{L}_2]$ (L = einzähniger Ligand) sowie rote diamagnetische Kristalle derselben Zusammensetzung. Geben Sie für beide Verbindungen unter Berücksichtigung von eventuell auftretenden Isomeren jeweils einen Strukturvorschlag an und erklären Sie das unterschiedliche magnetische Verhalten anhand von Orbitalskizzen. Wo würden Sie eine ungefähre Einordnung des Liganden L in die spektrochemische Reihe vornehmen? **[15 P.]** **(b)** Die Kristallstrukturen von CrF_2 und MnF_2 ergaben, dass das Zentralatom jeweils von sechs Fluoridoliganden koordiniert ist. Während dabei in letzterer Verbindung sechs ungefähr gleichlange Mn-F-Abstände gefunden werden, sind in CrF_2 vier der Cr-F-Abstände deutlich länger als die beiden anderen. Geben Sie eine Erklärung für diesen Sachverhalt, indem Sie dazu Orbitalskizzen zur Aufspaltung der d-Orbitale verwenden. **[20 P.]**