

# Klausur zur Vorlesung Koordinationschemie, SS 2010

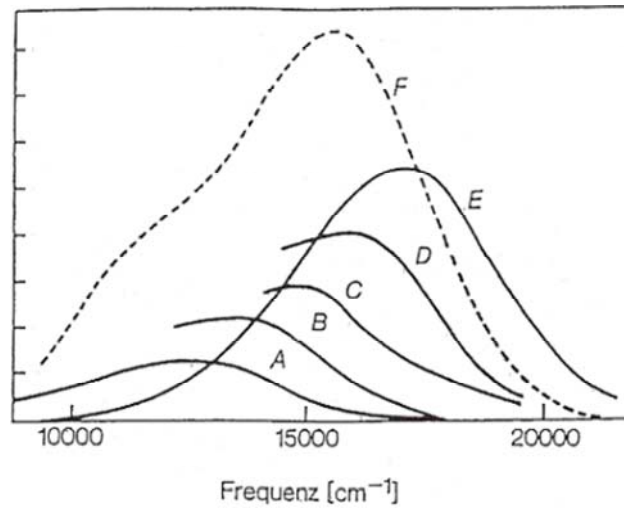
20. Juli 2010, 15:00–16:00 Uhr

Name	Vorname	Matr.-Nr.	Code*	Punkte/Note
------	---------	-----------	-------	-------------

\* unter „Code“ erscheinen Sie in der Ergebnisliste.

100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten

- (a)** Geben Sie den Wert  $n$  bzw.  $x$  in den nachfolgend aufgeführten Formeln an. Benutzen Sie dazu die in Klammern angegebenen experimentell ermittelten Werte von  $\mu_{\text{eff}}$ : (a)  $[\text{Fe}(\text{acac})_n]$  ( $5.89 \mu_{\text{B}}$ ); (b)  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{x+}$  ( $2.81 \mu_{\text{B}}$ ); (c)  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{n-}$  ( $3.89 \mu_{\text{B}}$ ). Benennen Sie die Komplexe mit systematischem Namen. **[15 P.]** **(b)** Welche sinnvollen Kombinationen erwarten Sie für die Formel  $[\text{Ni}(\text{CN})_n]^{x-}$ , wenn für alle (drei) Komplexe jeweils ein Gesamtspin von  $S = 0$  vorliegt? Begründen Sie Ihre Entscheidungen. **[10 P.]**
- (a)** Welche strukturellen Besonderheiten sind prinzipiell für die Molekülstruktur des Komplexes  $[\text{Mn}(\text{ox})_3]^{3-}$  zu erwarten? Begründen Sie Ihre Entscheidung unter der Berücksichtigung von zwei möglichen Fällen, indem Sie dazu entsprechende Orbitalschemata benutzen. **[15 P.]** **(b)** Vom Komplex  $[\text{CrX}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  und  $\text{I}$ ) sind die jeweiligen Spezies bekannt. Welche Unterschiede erwarten Sie in den Absorptionsspektren bezüglich der Lage der CT-Banden („Ligand-Banden“), wenn Sie den Chlorido- mit dem Iodido-Komplex vergleichen? Begründen Sie, in welcher Weise sich die Banden für das Zentralion verschieben werden. Gegeben:  $E^0(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = +1.36 \text{ V}$ ;  $E^0(\text{I}_2/2\text{I}^-) = +0.54 \text{ V}$  (saure Lösung). **[10 P.]** **(c)** Für Hexafluoridotitanat(III) und Hexachlorido-titanat(III) betragen die 10Dq-Werte 226 bzw. 156  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Geben Sie den jeweiligen Wert in nm an ( $1 \text{ kJ} = 83.5 \text{ cm}^{-1}$ ). **[5 P.]**
- Es existieren zwei Verbindungen der Zusammensetzung „ $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ “, wobei ein grünes (*praseo*) bzw. ein violettes (*violeo*) Salz bekannt sind. Die Reaktion mit wässriger Silbernitratlösung ergibt jeweils die Ausfällung von 1 mol  $\text{AgCl}$  pro mol Verbindung. **(a)** Welche isomeren Verbindungen liegen hier vor? Zeichnen Sie die entsprechenden Molekülstrukturformeln und benennen Sie die Verbindungen mit systematischem Namen. **[10 P.]** **(b)** Aus einer blaugrünen Verbindung der Zusammensetzung „ $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ “ lässt sich mit  $\text{AgNO}_3$  kein  $\text{AgCl}$  ausfällen. Welche Komplexe liegen vor? Zeigen Sie anhand von Formelbildern, welche Isomerieart hier auftritt und benennen Sie die Komplexe. **[5 P.]** **(c)** Erklären Sie folgenden Sachverhalt zu Komplexen des Kupfers: Der Tetrammin-kupfer(II)-Komplex weist eine intensiv blaue Farbe auf, wohingegen  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$  farblos ist. **[5 P.]**
- Die nachfolgende Abbildung zeigt eine UV-Vis-spektroskopische Verfolgung der sukzessiven Substitution von Aqua- gegen Amminliganden im Hexaaqua-kupfer(II)-Ion. Die Bandenschar verdeutlicht den schrittweisen Liganden-Austausch, wobei die Bande (F) einer Pentammin-Spezies zugeordnet werden kann. **(a)** Erklären Sie den Effekt der hypsochromen Bandenverschiebung. **[5 P.]** **(b)** Was sehen Sie als mögliche Ursache dafür an, dass bei Bande (F) ein Extinktionszuwachs zu verzeichnen ist? Warum ist diese Bande nun – im Gegensatz zu (A bis E) – bathochrom verschoben? **[10 P.]** **(c)** Die bei diesem Prozess bestimmten Werte  $\lg \beta$  steigen von  $\lg \beta_{11} = 4.0$  bis zu  $\lg \beta_{14} = 12.0$  an, wobei für  $\lg \beta_{15} = 11.1$  gefunden wird. Erklären Sie diese Befunde. Warum ist in dieser Studie ein Zusatz von Ammoniumnitrat erforderlich? **[10 P.]**



Absorptionsspektren des  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Ions (A) und der Ammin-Komplexe, die durch sukzessiven Austausch der Aqua- gegen Amminliganden in 2-molarer Ammoniumnitratlösung gebildet werden (B bis F). Beachten Sie die Richtung der aufgetragenen Energiewerte.

**Viel Erfolg beim Lösen der Aufgaben!**