

Klausur zur Vorlesung Koordinationschemie, SS 2010

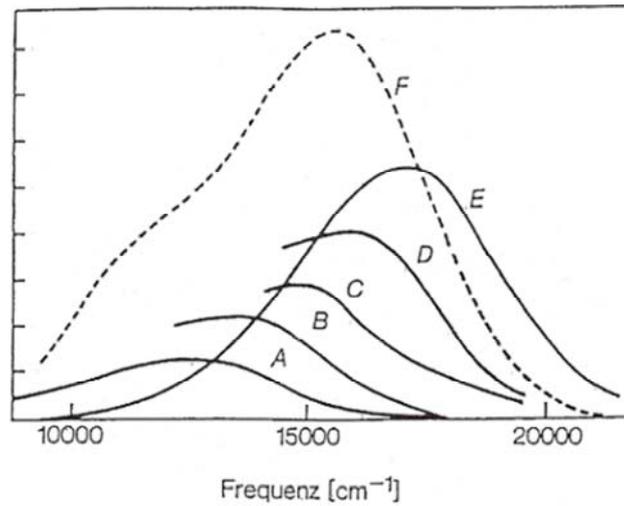
20. Juli 2010, 15:00–16:00 Uhr

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 μ_{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 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 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 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 AgNO_3 kein 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!