

Klausur zur Vorlesung **Koordinationschemie**, SS 2011

1. August 2011, 10:00–11:00 Uhr

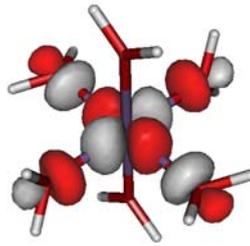
Name	Vorname	Matr.-Nr.	Code*	Punkte/Note
------	---------	-----------	-------	-------------

* unter „Code“ erscheinen Sie in der Ergebnisliste.

100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten

- (a)** Für die folgenden Chromkomplexe wurden die in Klammern angegebenen Werte für 10 Dq (in cm^{-1}) ermittelt: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (17400), $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ (26600), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (14100), $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (21600) und $[\text{CrF}_6]^{3-}$ (15000). Erklären Sie für alle Komplexe das Zustandekommen dieser unterschiedlichen Werte. **[10 P.]** **(b)** Benennen Sie die Komplexe mit systematischem Namen und geben Sie den zuerst genannten 10-Dq-Wert in nm an. **[6 P.]** **(c)** Die 10-Dq-Werte wurden aus UV-Vis-Spektren ermittelt. Wie viele d-d-Übergänge erwarten Sie *prinzipiell* in den Spektren von Chrom(III)-Komplexen? Begründen Sie kurz. **[4 P.]** **(d)** Bei welchem der genannten Komplexe ist eine low-spin-Konfiguration möglich (Kurze Begründung). Berechnen Sie für diesen Fall das theoretisch zu erwartende magnetische Moment. **[5 P.]**
- (a)** Vom gelben Komplexkation Pentammin-(nitrito- κN)-cobalt(III) ist auch ein rotes Isomer bekannt. Erläutern Sie, um welche Art der Komplexisomerie es sich hierbei handelt. Geben Sie für das rote Isomer einen systematischen Namen und die Formel an. **[5 P.]** **(b)** Häufig wird eine spontane Umwandlung des roten in das gelbe Isomer beobachtet, das offensichtlich stabiler ist. Sehen Sie Faktoren, welche die Stabilität beeinflussen? **[10 P.]**
- (a)** Für den Tetraamminkupfer(II)-Komplex ist der Wert $\lg\beta_{14} = 12.0$ bekannt. Erläutern Sie, was diese Angabe bedeutet; formulieren Sie dabei auch das maßgebliche Reaktionsgleichgewicht. **[5 P.]** **(b)** Das elektrochemische Potential des Redoxpaares Cu^{2+}/Cu ($E^0 = +0.34 \text{ V}$) ist durch Komplexbildung stark beeinflussbar. Berechnen Sie mit Hilfe des angegebenen $\lg\beta$ -Wertes, wie sich das Standardpotential verändert, wenn eine Kupfer(II)-Salzlösung mit Ammoniak versetzt wird (Gesamtkonzentrationen: Kupfer 0.1 mol L^{-1} , Ammoniak 1 mol L^{-1}). **[10 P.]** **(c)** Wie reagieren mit NaOH-Lösung: ein sehr stabiler Eisen(III)-Komplex wie der edta-Komplex ($\lg\beta = 25.1$), ein nicht so stabiler Eisen(III)-Komplex wie Tetrachloridoferrat, bzw. Pentacarbonyleisen(0). **[5 P.]** **(d)** Charakterisieren Sie die Reaktion des Metallcarbonyls aus der vorherigen Teilaufgabe näher: welches unbeständige Intermediat resultiert zunächst und welche Folgereaktion schließt sich an? Handelt es sich hierbei um einen Redoxprozess? Wenn ja, so charakterisieren Sie diesen näher. **[10 P.]**

- 4 Die Struktur des $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Ions weicht mit einer deutlichen Streckung entlang z von einer oktaedrischen Ligandanordnung ab. **(a)** Skizzieren Sie die Aufspaltung der fünf 3d-Orbitale des Zentralatoms im Kristallfeldmodell. **[6 P.]** **(b)** Erwarten Sie die beobachtete *deutliche* Streckung für den high-spin- oder den low-spin-Fall? **[4 P.]** **(c)** Die Abbildung zeigt ein Molekülorbital in der xy -Ebene des Komplexkations. Ist das MO mit einem der Orbitale des Kristallfeldmodells gleichzusetzen? Wenn ja, mit welchem? Ist es leer oder mit 1 oder 2 Elektronen gefüllt? **[10 P.]** **(d)** Zeichnen Sie in das Kristallfeldschema die Anregungen ein, die zu einer Absorption im Sichtbaren führen sollten und skizzieren sie grob das erwartete Spektrum. **[10 P.]** Begründen Sie bei allen Teilaufgaben jeweils kurz.



Viel Erfolg!