

2. Klausur zur Vorlesung Koordinationschemie, SS 2013

27. September 2013, 8:00–9:30 Uhr

Name	Vorname	Matr.-Nr.	Code*
------	---------	-----------	-------

* unter „Code“ erscheinen Sie in der Ergebnisliste.

100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten

- (a)** Benennen Sie die folgenden Komplexe mit systematischem Namen: $[\text{CoCl}_2(\text{en})(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$, $[\text{Ni}(\text{dmg})_2]$, $[\text{FeH}(\text{CO})_4]^-$. [5 P.] **(b)** Der Ligand „en“ bildet in der Regel stabilere Komplexe als der Ammin-Ligand. Benennen Sie das zugrunde liegende Phänomen und erläutern Sie es kurz aus thermodynamischer Sicht. [5 P.] **(c)** Formulieren Sie für den Silberkomplex aus **a** die Bruttobeständigkeitskonstante β . [5 P.] **(d)** In $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ binden die Liganden über die C-Atome an das Zentralatom. Begründen Sie, warum die Koordination nicht über die O-Atome erfolgt. [5 P.]
- Das Tetrachloridopalladat(II)-Ion ist quadratisch-planar (IUPAC-Konfigurationsindex: *SP-4*), das analoge Nickelat(II) ist dagegen tetraedrisch (*T-4*). **(a)** Diskutieren Sie die Ursache für diesen Unterschied. [5 P.] **(b)** Skizzieren Sie d-Orbitaldiagramme für beide Komplexe einschließlich der Elektronenverteilung und ordnen Sie den beiden Komplexen den Typ ihres Magnetismus zu (Dia-, Para-, Ferro-, Antiferromagnetismus). [10 P.] **(c)** Erwarten Sie, dass die dem Orbitaldiagramm zugrunde gelegte D_{4h} -Symmetrie für die *SP-4*-Spezies und die T_d -Symmetrie für das *T-4*-Komplexion bei den beiden Komplexen ungestört vorliegt (kurze Begründung)? [5 P.]
- (a)** Geben Sie an, für welchen Fall jeweils eine high- oder low-spin-Konfiguration zu erwarten ist: $[\text{Mn}(\text{ox})_3]^{3-}$, $[\text{FeF}_6]^{3-}$, $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ und $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Begründen Sie jeweils ihre Entscheidung; skizzieren Sie d-Orbitaldiagramme mit Elektronenbesetzung und berechnen Sie die jeweilige Ligandenfeldstabilisierungsenergie. [10 P.] **(b)** Welche Farbe erwarten Sie für das $[\text{FeF}_6]^{3-}$ -Ion? Gehen Sie zur Begründung auf die spektroskopischen Auswahlregeln ein und unterscheiden Sie charge-transfer- von Kristallfeld-Anregungen. Erläutern Sie kurz, warum sich die Farbe stark ändert, wenn Sie Fluorido- durch Thiocyanato-Liganden ersetzen [10 P.]
- (a)** Technische Salzsäure ist häufig gelb, was auch durch eine Verunreinigung mit Eisen(III) verursacht sein könnte, das man als Tetrachloridoferrat(III) formulieren würde – warum nicht als Hexachloridoferrat(III) mit der häufigeren Koordinationszahl sechs? [5 P.] **(b)** Diskutieren Sie, warum keine Koordinationsverbindung von Eisen(III) mit sechs Carbonylliganden bekannt ist, obwohl im analogen Cyanidokomplex, dem Anion des roten Blutlaugensalzes, ein sehr stabiler Komplex vorliegt ($\lg\beta = 44$). [5 P.] **(c)** Für die Verbindung $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Br}_2$ wurde die Zahl der Bohrschen Magnetonen (μ_{eff}) zu 4.75 bestimmt. Benennen Sie die Verbindung mit systematischem Namen und geben Sie an, ob hier ein high-spin- oder ein low-spin-Komplex vorliegt. [5 P.] **(d)** Die Synthese der Verbindung in **c** ist über den entsprechenden Hexaaquachrom(II)-Komplex möglich. Erwarten Sie für diesen eine regulär oktaedrische, eine schwach verzerrte oder eine stärker verzerrte *OC-6*-Struktur (kurze Begründung)? [5 P.]
- (a)** Geben Sie mögliche Formeln isomerer Verbindungen von $[\text{Co}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ an, die sich alle wie 1:1-Elektrolyte verhalten. Skizzieren Sie dazu jeweils den räumlichen Bau dieser Komplexionen [10 P.] **(b)** Die Werte der molaren Extinktionskoeffizienten der intensivsten Banden in den UV/Vis-Spektren des Tetrachloridocobaltat(II)- und des Hexaaquacobalt(II)-Ions unterscheiden sich etwa um den Faktor 100. Erklären Sie dies

und ordnen Sie dabei zu, welcher der beiden Komplexe die größeren Extinktionswerte aufweist. [5 P.] (c) In welchem Verhältnis stehen bei beiden Komplexen in grober Näherung die 10-Dq-Werte? [5 P.]

Viel Erfolg!