

Klausur zur Vorlesung Koordinationschemie, SS 2006

11. Mai 2007, 12:00–13:00 Uhr (2. Wiederholungsklausur)

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

100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten

- (a)** Geben Sie jeweils die Oxidationszahlen des Zentralatoms in folgenden Komplexen an: $[\text{CoF}_6]^{3-}$, $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{V}(\text{CO})_6]$, $[\text{CoBr}_2(\text{NH}_3)_4]^+$, $[\text{CoCl}_4(\text{en})]^{2-}$ und benennen Sie die Verbindungen mit systematischem Namen. **[5 P.]** **(b)** Zwei Verbindungen A und B weisen jeweils dieselbe empirische Zusammensetzung $\text{CoBr}_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_3$ auf. Beim Trocknen mit einem geeigneten Trockenmittel gibt 1 mol A sehr leicht 1 mol Wasser ab, B hingegen nicht. Die elektrische Leitfähigkeit einer wässrigen Lösung von A entspricht der eines 1:1-Elektrolyten, die Leitfähigkeit einer Lösung von B der eines 1:2-Elektrolyten. Die Zugabe von Silbernitratlösung im Überschuss fällt aus einer Lösung von 1 mol A 1 mol AgBr aus, aus einer Lösung von B werden 2 mol Silberbromid ausgefällt. Welche Formeln haben die Komplexverbindungen A und B und welche Art von Isomerie liegt im konkreten Fall vor? **[5 P.]**
- Geben Sie alle möglichen isomeren Verbindungen von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$ an. **[10 P.]**
- Der Komplex $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ist quadratisch-planar aufgebaut, wohingegen $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ tetraedrische Struktur aufweist. **(a)** Geben Sie eine Erklärung für den Strukturunterschied. **[5 P.]** **(b)** Geben Sie an, wieviel ungepaarte Elektronen jeder dieser Komplexe aufweist, berechnen Sie daraus das theoretisch zu erwartende magnetische Moment und charakterisieren Sie jeweils die magnetischen Eigenschaften. **[5 P.]** **(c)** Skizzieren Sie jeweils ein Aufspaltungsschema der d-Orbitale für beide Komplexe. **[5 P.]**
- Die Hexamminkomplexe von Co^{II} und Co^{III} unterscheiden sich in ihrem magnetischen Verhalten. Der Co^{II} -Komplex weist einen 10-Dq-Wert von 10.020 cm^{-1} auf, 10 Dq der entsprechenden Co^{III} -Verbindung ist 22.545 cm^{-1} . **(a)** Erklären Sie diesen Unterschied und zeichnen Sie die zugehörigen d-Orbitalaufspaltungsdiagramme. Geben Sie in beiden Fällen an, wie der Zustand genannt wird, der sich aus der Elektronenbesetzung der d-Orbitale ergibt. **[10 P.]** **(b)** Die Hexamminkomplexe von Ni^{II} und Co^{II} sind in wässriger Lösung leicht zu präparieren. Der entsprechende Fe^{II} -Komplex dagegen ist unter ähnlichen Bedingungen nur sehr schwer zugänglich und ein Hexamminkomplex von Mangan(II) ist gänzlich unbekannt. Erklären Sie diesen Sachverhalt. **[10 P.]**
- Für den Komplex $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ werden im UV-Vis-Spektrum folgende drei Banden beobachtet: 265, 420 und 565 nm (siehe Abbildung). **(a)** Berechnen Sie die jeweils zugehörigen Wellenzahlen (in cm^{-1}). **[3 P.]** **(b)** Erklären Sie so ausführlich wie nötig das Zustandekommen dieser drei Absorptionsbanden. **[15 P.]** **(c)** Eine wässrige Lösung des Komplexes wird mit Natronlauge im Überschuss versetzt. Geben Sie die entsprechende Reaktionsgleichung für diese Reaktion und den Namen des gebildeten Komplex-Ions an. Von der resultierenden Lösung wird erneut ein UV-Vis-Spektrum aufgenommen, was erwarten Sie bezüglich der Lage der nun zu beobachtenden Banden (Begründung). **[10 P.]** **(d)** Erklären Sie, warum der molare Extinktionskoeffizient für diese Banden im beobachteten Bereich liegt (siehe Abbildung). Beziehen Sie in ihre Diskussion einerseits Betrachtungen zu oktaedrischen Komplexen von d^5 -Ionen und andererseits Banden von CT-Übergängen mit ein (Abschätzung der Werte von ϵ in $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ mit jeweiliger Begründung). **[12 P.]**

Abbildung. UV-Vis-Spektrum von $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ in wässriger Lösung.

