

Klausur zur Vorlesung **Koordinationschemie**, SS 2007

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

50 Punkte pro Teilklausur, bestanden mit insgesamt 50 Punkten

1. Teilklausur, 31. Mai 2007:

- Die Farbe des Komplexes $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ist in wässriger Lösung schwach rosa, dagegen weist der Komplex $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ eine tintenblaue Farbe auf. **(a)** Benennen Sie beide Komplexe mit systematischem Namen. **[2 P.] (b)** Welcher Aufbau ist für diese Komplexe zu erwarten? Skizzieren Sie dazu die energetische Lage der d-Orbitale im jeweiligen Ligandenfeld (vollständige Bezeichnung der Orbitale einschließlich der Symmetriesymbole, ihre relative Lage und Elektronenbesetzung). Erklären Sie in beiden Fällen die Ursachen für die Aufspaltung der Energieniveaus. Welche Beziehung lässt sich bezüglich der Größe der Aufspaltung bei vergleichbarer M-L-Kombination zwischen beiden Ligandenfeldern herstellen? **[12 P.] (c)** Diskutieren Sie für beide Komplexe die unterschiedliche Farbe und deren Intensität mittels spektroskopischer Auswahlregeln. **[6 P.]**
- Geben Sie die Konfiguration (d^n) der Zentralatome folgender Komplexe an und benennen Sie die Verbindungen bzw. Ionen mit systematischem Namen: $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$, $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$. **[10 P.]**
- Unter strukturellen Gesichtspunkten weisen die Komplexe $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ und $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ charakteristische Gemeinsamkeiten auf. So ergaben beispielsweise Kristallstrukturuntersuchungen, dass im Komplex des Chroms unterschiedliche Cr-O-Abstände vorliegen, wobei zwei zu $d(\text{Cr-O}) = 239 \text{ pm}$ und die restlichen zu $d(\text{Cr-O}) = 208 \text{ pm}$ gefunden wurden. Ähnliches wird auch für den Mangankomplex beobachtet. **(a)** Diskutieren Sie die Besonderheiten der Gestalt dieser Koordinationspolyeder und deren Ursache unter Zuhilfenahme einer Orbitalskizze (vollständige Bezeichnung der Orbitale, relative Lage und Elektronenbesetzung). **[12 P.] (b)** Inwiefern lässt sich der Komplex $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ zum Sachverhalt unter Aufgabe (a) in Beziehung bringen und welche spektroskopischen Indizien sprechen dafür? Diskutieren Sie dazu mögliche Elektronenübergänge. **[8 P.]**

2. Teilklausur, 19. Juli 2007:

- Für die nachfolgend aufgeführte Komplexe wurden folgende Werte für die Ligandenfeldaufspaltung $10 Dq$ ermittelt: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, 22900; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, 10200; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, 5900 cm^{-1} . **(a)** Erklären Sie die Ursache für die unterschiedlichen Werte. **[6 P.] (b)** Geben Sie zu den aufgeführten Wellenzahlen die entsprechenden Wellenlängen in nm an. **[1 P.] (c)** Berechnen Sie das zu erwartende magnetische Moment für alle drei Ionen. **[6 P.] (d)** Berechnen Sie zudem die (relativen) Ligandenfeldstabilisierungsenergien für diese Komplexe. **[6 P.]**
- (a)** Welche Koordinationspolyeder erwarten Sie für folgende Komplexe? Begründen Sie ihre Entscheidung in jedem Fall. $[\text{NiBr}_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$. **[8 P.] (b)** Geben Sie alle möglichen Isomere der Verbindungen $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$ und $[\text{CrCl}_2(\text{NH}_3)_2(\text{ox})]^+$ an und skizzieren Sie den Molekülbau. **[8 P.]**

- 3 Die Abbildung zeigt ein Tanabe-Sugano-Diagramm für Komplexe mit d^2 -Konfiguration, das nur Terme mit der Multiplizität des Grundterms enthält. (a) Leiten Sie aus den Angaben die Zahl der zu erwartenden Absorptionsbanden im UV/Vis-Spektrum des $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Ions ab und erklären Sie das Zustandekommen dieser. Geben Sie dazu die zugehörigen Elektronenübergänge an und ordnen Sie diese den Ästen im Diagramm zu. [12 P.] (b) Welche Vorhersagen können Sie zur Intensität der Banden im Spektrum treffen? [3 P.]

