

Klausur zur Vorlesung **Koordinationschemie**, SS 2012

2. August 2012, 9:30–11:00 Uhr

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

* unter „Code“ erscheinen Sie in der Ergebnisliste.

100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten

- 1 (a) Für den Komplex $[\text{VCl}_x(\text{phen})]$ wurde das magnetische Moment μ_{eff} zu $1.77 \mu_{\text{B}}$ bestimmt. Bestimmen Sie den Wert für x , und benennen Sie den Komplex mit systematischem Namen [5 P.] (b) Wie viele Banden erwarten Sie im UV/Vis-Spektrum des Hexaaquatitan(III)-Ions, wenn Sie nur d-d-Übergänge berücksichtigen? Begründen Sie kurz. Welche Kenngröße kann diesem Spektrum direkt entnommen werden? Geben Sie die Spinmultiplizität des Grundterms für das Titan(III)-Ion an. [5 P.] (c) Die Bande für Δ_o erscheint für nachstehende Chrom(III)-Komplexe bei folgenden Energiewerten: Hexaaqua- (208), Hexachlorido- (158), Hexafluorido- (182) und Hexaammin-Komplex (258) (die Werte in Klammern sind in kJ mol^{-1} , $1 \text{ kJ mol}^{-1} = 83.5 \text{ cm}^{-1}$). Skizzieren Sie nur für diese Δ_o -Banden eine entsprechende Kurvenschar, indem Sie die molare Extinktion gegen die Wellenlänge (in nm) auftragen. Verdeutlichen Sie in ihrer Skizze die Größenordnung der Extinktionswerte. Erklären Sie kurz, wie es zur Einordnung der Liganden in diese Reihe kommt. [12 P.] (d) Während das Hexaaquatitan(III)-Ion in wässriger Lösung existiert, ist ein analoges Hexaaquavanadium(IV)-Ion in wässriger Lösung unbekannt. Welche Folgereaktion würde nämlich ablaufen, wenn ein Aquavanadium-Ion zum Beispiel bei einer chemischen Reaktion in einer wässrigen Umgebung entsteht? [8 P.]

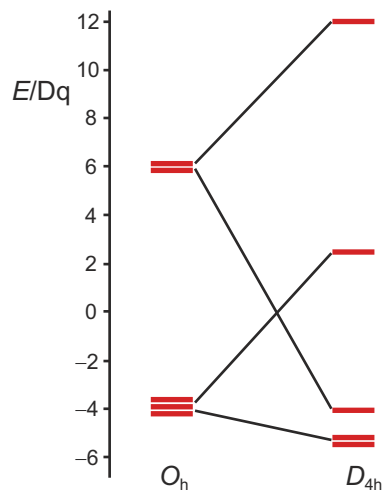
- 2 (a) Diskutieren Sie anhand von Skizzen die Isomeriearten des Komplexkations Dichlorido-bis(ethyldiamin)-cobalt(III). Welchen Spinzustand erwarten Sie für diese Komplexe (*hs* oder *ls*)? Geben Sie die Kristallfeldstabilisierungsenergie (CFSE, „LFSE“) für die Komplexe an. [8 P.] (b) Für die Verbindung $\text{K}_x[\text{Cr}(\text{ox})_3]$ wurde das magnetische Moment $\mu_{\text{eff}} = 3.92 \mu_{\text{B}}$ bestimmt. Geben Sie den Wert für x an, und benennen Sie den Komplex. Welche Art der Komplexisomerie kann hier vorliegen? Begründen Sie ihre Antwort mit Hilfe von Symmetrieüberlegungen und anhand von Skizzen. [12 P.]

Zusatzaufgabe: Warum kann es von der Verbindung $[\text{Co}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{I}$ in wässriger Lösung kein durch Ionisationsisomerie gebildetes, isomeres Komplexkation geben, indem ein Iodidoligand in den Komplex – unter Erhalt der Eigenschaft eines 1:1-Elektrolyten(!) – eintritt? [5 Extrapunkte]

- 3 (a) Würden Sie Beryllium(II)-acetylacetonat als Komplexverbindung auffassen („normale Bindungen“, „dative Bindungen“)? Welche Struktur erwarten Sie für diese Verbindung (tetraedrisch oder quadratisch planar)? Begründen Sie ihre Entscheidung. [6 P.] (b) Skizzieren Sie die möglichen Strukturisomere von Triammin-tris(nitrito)-cobalt(III), die nur Co-N_{Nitrit}-Bindungen enthalten, also Triammin-tris(nitrito-κN)-cobalt(III)-Isomere. Wie kann auf chemischem Wege zwischen den isomeren Verbindungen Tetraammin-dinitrito-cobalt(III)-chlorid und Tetraammin-chlorido-nitrito-cobalt(III)-nitrit unterschieden werden? [6 P.] (c) Welche Gestalt erwarten Sie für das Koordinationspolyeder von $[\text{Ni}(\text{dmg})_2]$? Begründen Sie kurz ihre Entscheidung. Welche magnetischen Eigenschaften erwarten Sie für den Komplex? [8 P.]

- 4 Die Abbildung zeigt, wie sich im Kristallfeldmodell die Verschiebung der d-Orbitalenergien darstellt, wenn bei einem Koordinationsoktaeder die beiden Liganden entlang der z-Achse entfernt werden und so eine quadratisch-planare Koordination entsteht (nahe beieinander liegende Niveaus sind entartet). **(a)** Schreiben Sie an jedes Niveau die Orbitalbezeichnung („xy“ für d_{xy} , etc.) und begründen Sie kurz ihre Zuordnung **[8 P.]** **(b)** Das $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ -Ion ist tetraedrisch aufgebaut. Benennen Sie dieses Komplexanion und bestimmen Sie seine CFSE. **[6 P.]** **(c)** Geben Sie den Spinzustand an; erwarten Sie eine unverzerrt tetraedrische Struktur? (Kurze Begründung) **[5 P.]** **(d)** Wie wäre die CFSE, wenn das Komplexion bei gleichem Spinzustand quadratisch-planar wäre? (Verwenden Sie Werte für die Orbitalenergien, die Sie der Abbildung näherungsweise entnehmen.) **[6 P.]** **(e)** Wenn $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ quadratisch-planar wäre, wäre es dann unverzerrt quadratisch-planar? **[5 P.]**

Zusatzaufgabe: Welche der beiden Koordinationsfiguren führte zur höheren CFSE? (Beachten Sie die unterschiedliche Kristallfeldaufspaltung oktaedrischer und tetraedrischer Komplexe!) Wenn es die quadratisch-planare sein sollte, warum ist das $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ -Ion dann nicht quadratisch planar? **[5 P.]**



Viel Erfolg!