

# 1. Klausur zur Vorlesung Koordinationschemie, SS 2013

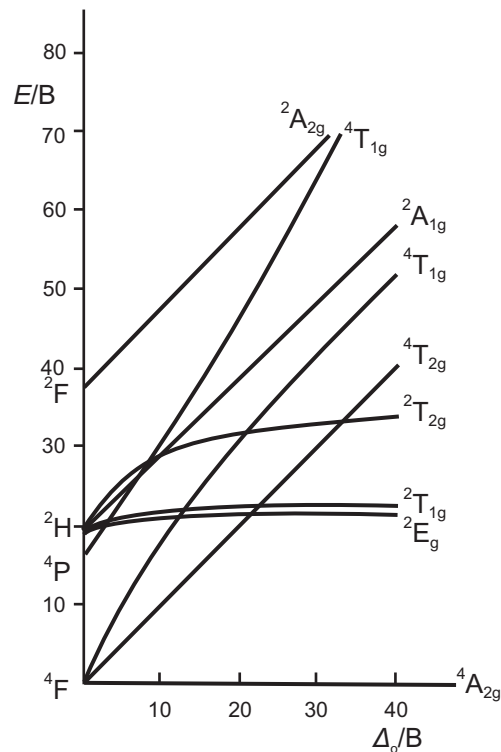
1. August 2013, 9:00–10:30 Uhr

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

\* unter „Code“ erscheinen Sie in der Ergebnisliste.

100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten

- 1 (a) Welche Vorgänge laufen ab, wenn eine Kupfer(II)- und eine Chrom(III)-sulfat-lösung langsam mit wässrigem Ammoniak versetzt werden, bis schließlich ein größerer  $\text{NH}_3$ -Überschuss erreicht ist (Reaktionsgleichungen). Erläutern Sie die Unterschiede im Reaktionsverhalten der beiden Salze; verwenden Sie dabei Begriffe wie „stabil“, „inert“, „labil“. [10 P.] (b) Nickel(II) bildet einen stabilen, oktaedrischen Hexaammin-Komplex, Mangan(II) nicht. Warum ist das so? [5 P.] (c) Formulieren Sie die Brutto-beständigkeitskonstante ( $\beta_{16}$ ) für den Nickelkomplex. [5 P.]
- 2 (a) Ordnen Sie die Zahlenwerte 17400, 22300 und 26700  $\text{cm}^{-1}$  den Banden niedrigster Energie in den UV/Vis-Spektren der Komplexionen  $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ ,  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$  und  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  zu. Begründen Sie ihre Zuordnung und geben Sie die Bandenlage in nm an. [5 P.] (b) Unten sehen Sie ein  $d^3$ -Tanabe-Sugano-Diagramm, wie Sie es in der Literatur finden (also mit allen Übergängen, unabhängig von Auswahlregeln). Markieren Sie den Kurvenzug der Bande aus a. Markieren Sie außerdem die Kurvenzüge weiterer Banden, für die Sie eine ähnliche Intensität erwarten (kurze Begründung). [5 P.] (c) Welche Art von Komplexisomerie ist beim Ethylendiamin-Komplex möglich? Erläutern Sie anhand von Formelskizzen. [5 P.] (d) Bei der Bestrahlung der wässrigen Lösung des Cyanidokomplexes mit blauem Licht entsteht  $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ . Geben Sie die Namen der denkbaren Isomeren an. [5 P.]



- 3** (a) Ordnen Sie die nachfolgenden Symbole in korrespondierenden Paaren an und erläutern Sie kurz den Unterschied in der Verwendung der Symbolik:  $O_h$ ,  $T-4$ ,  $SP-4$ ,  $T_d$ ,  $D_{4h}$ ,  $OC-6$ . [5 P.] (b) Benennen Sie den mit dem Freinamen „Cisplatin“ bezeichneten Komplex  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  mit systematischem Namen und zeichnen Sie eine Lewisformel, bei der koordinative (dative) Bindungen und normale Bindungen unterschieden sind. [5 P.] (c) Welches Koordinationspolyeder (verwenden Sie auch die unter **a** angegebene Symbolik), welchen Gesamtspin  $S$ , welche Art des Magnetismus erwarten Sie für Cisplatin (kurze Begründung)? [5 P.] (d) Geben Sie einen Syntheseweg für Cisplatin an, der den größeren trans-Effekt eines Chlorido- gegenüber einem Amminliganden nutzt. [5 P.]
- 4** (a) Benennen Sie die folgenden Eisenkomplexe:  $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . [5 P.] (b) Geben Sie für jeden Komplex den Gesamtspin  $S$  an und ordnen Sie Zahl der Bohrschen Magnetonen ( $\mu_{\text{eff}}$ ) zu: 0.00, 1.73, 4.90, 5.92 (Werte nach der spin-only-Formel). [5 P.] (c) Geben Sie für jedes Komplexion an, ob Sie keine, eine kleine, oder eine große Jahn-Teller-Verzerrung erwarten. [5 P.] (d)  $10 Dq$  ist für das  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Ion nur ca. ein Drittel des  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Wertes, obwohl der  $f_L$ -Wert des Cyanidoliganden nicht dreimal, sondern 1.7-mal so groß ist wie der des Aqualiganden. Erklären Sie dies. [5 P.]
- 5** (a) Welche Formel sollte ein neutraler, homoleptischer Carbonylkomplex des Mangans haben? [5 P.] (b) Formulieren Sie die Reaktion von Octacarbonyldicobalt(0) mit Natriummetall in einem geeigneten, nicht an der Reaktion beteiligten Lösungsmittel und geben Sie den räumlichen Aufbau des Produktkomplexes an. [10 P.] (c) Ordnen Sie den isoelektronischen Komplexeinheiten  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  und  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$  eine C-O-Valenzschwingung im IR-Spektrum zu:  $2060 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1790 \text{ cm}^{-1}$ . [5 P.] Geben Sie jeweils eine kurze Begründung.

**Viel Erfolg!**