

2. Klausur zur Vorlesung **Koordinationschemie**, SS 2012

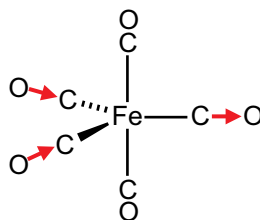
28. September 2012, 12:15–13:45 Uhr

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

* unter „Code“ erscheinen Sie in der Ergebnisliste.

100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten

- 1 (a)** Obwohl Cyanid häufig als Pseudohalogenid-Ion aufgefasst wird, ist der Cyanido-Ligand ein typischer Starkfeld- und nicht wie ein Halogenid ein Schwachfeldligand. Erklären Sie dies, indem Sie auf die Bedeutung von Metall-Ligand- σ - und π -Wechselwirkungen eingehen. **[10 P.] (b)** Führt der Cyanido-Ligand aufgrund derselben Metall-Ligand-Wechselwirkungen wie der isoelektronische Carbonylligand zu einer großen Kristallfeldaufspaltung? Vergleichen Sie wieder Metall-Ligand- σ - und π -Wechselwirkungen. **[10 P.] (c)** Das im gelben Blutlaugensalz vorliegende Komplexanion Hexacyanidoferrat(II) ist in wässriger Lösung sehr beständig. Das isoelektronische Hexacarbonylisen(II)-Komplekxkation reagiert jedoch spontan mit Wasser. Formulieren Sie eine Reaktionsgleichung und erläutern Sie die geringe Beständigkeit des Carbonylkomplexes. **[5 P.] (d)** Erklären Sie die Lage der IR-aktiven CO-Valenzschwingungsbanden (cm^{-1}) folgender Spezies: $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$ (2204), CO (2143), $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ (2034, 2013), $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ (1790). **[9 P.] (e)** In der Skizze ist eine der beiden IR-aktiven CO-Valenzschwingungen von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ schematisch dargestellt. Zeichnen Sie in demselben Stil die übrigen Schwingungen aus Aufgabe 1d. **[6 P.]**



- 2 (a)** Welche Koordinationspolyeder erwarten Sie für die folgenden Komplexspezies: $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ und $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$? Begründen Sie kurz. **[10 P.] (b)** Benennen Sie die Komplexspezies. **[5 P.] (c)** $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$ zeigt die Reaktionen einer „Metallbase“. Wo finden wir denn ein verfügbares Elektronenpaar? **[5 P.] (d)** Wie reagiert $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$ mit einer polaren Verbindung wie Iodmethan? Formulieren Sie den Ablauf der Reaktion und gehen Sie auch auf die Oxidationsstufe des Zentralmetalls vor und nach der Reaktion ein. **[10 P.] (e)** Sollte die Reaktion mit dem analogen Komplexanion $[\text{RhCl}_2(\text{CO})_2]^-$ gleich gut/besser/schlechter voranschreiten? Begründen Sie kurz. **[5 P.] (f)** Eine verwandte Reaktion ist die Protonierung des Tetracarbonylcobaltat(1-)-Ions. Formulieren Sie den Aufbau des Produkts und benennen Sie es? Handelt es sich um eine Redoxreaktion? **[5 P.]**

- 3** (a) Obwohl der Komplex $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ labil ist, verläuft seine Oxidation zum Hexa-aquakomplex des dreiwertigen Chroms mit Hilfe des Hexammin-cobalt(III)-Komplexes als Oxidationsmittel nur sehr langsam. Nach welchem Mechanismus sollte daher die Reaktion verlaufen und warum ist das auch so zu erwarten? [5 P.] (b) Wird dagegen der Pentaamminchlorido-cobalt(III)-Komplex als Redoxpartner angeboten, verläuft die Reaktion wesentlich schneller. Nach welchem Mechanismus sollte die Reaktion nun verlaufen, warum ist das so, und wie könnte dies experimentell gezeigt werden? [7 P.] (c) Die Produkte der Reaktion unter 3b sind andere als bei der ersten Teilaufgabe. Geben Sie eine Reaktionsgleichung für den Redoxprozess in saurer Lösung an und ordnen Sie den beteiligten Komplexen die Begriffe „inert“ und „labil“ bzw. high- und low-spin zu. [8 P.]

Viel Erfolg!