

2. Klausur zur Vorlesung Koordinationschemie, SS 2014

26. September 2014, 8:15–9:45 Uhr

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

* unter „Code“ erscheinen Sie in der Ergebnisliste.

100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten

- (a)** Ermitteln Sie den Wert für n in den folgenden Formeln und benennen Sie die Verbindungen/Ionen. Verwenden Sie die in Klammern angegebenen experimentell ermittelten Werte für μ_{eff} : $[\text{VCl}_n(\text{bpy})]$ (1.77), $\text{K}_n[\text{V}(\text{ox})_3]$ (2.80), $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{n-}$ (3.94); $\text{bpy} = 1,1'$ -Bipyridyl, $\text{H}_2\text{ox} = \text{Oxalsäure}$. **[15 P.]** **(b)** Für die Verbindung $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ wurde experimentell μ_{eff} zu 4.85 bestimmt. Erklären Sie, ob es sich hier um einen high- oder low-spin-Komplex handelt. **[5 P.]** **(c)** Geben Sie den systematischen Namen der Chromverbindung an. Für das Komplexkation ist IUPACs Polyedersymbol $OC-6$; würden Sie darüber hinaus die strenger gefasste O_h -Symmetrie erwarten? **[5 P.]**
- Bei der Reaktion von Cobalt(II)-Salzen mit überschüssiger Cyanidlösung unter Luftausschluss entsteht nicht das dem sehr stabilen $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ analoge $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$, sondern das sehr oxidationsempfindliche Ion $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$. **(a)** Was spricht denn gegen das Hexacyanidocobaltat? **[5 P.]** **(b)** Welche Reaktion erwarten Sie, wenn Luftzutritt zugelassen wird? Geben Sie die Formel und den Namen des entstehenden Cobaltkomplexes an, skizzieren Sie ein d-Orbital-Aufspaltungsschema und füllen Sie die d-Elektronen des Zentralmetallatoms ein. **[10 P.]** **(c)** $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ wird auch durch $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ oxidiert. Nach der Reaktion lässt sich ein zweikerniger Komplex isolieren. Geben Sie dessen Aufbau an und erläutern Sie, wieso nicht einkernige Produkte entstehen; gehen Sie dabei auch auf den Reaktionsmechanismus ein und benennen sie ihn. **[10 P.]**
- (a)** Wie reagiert unter den Bedingungen des Monsanto-Essigsäureprozesses Dicarboxyldiiodorhodat(1-) mit Methanol/Iodwasserstoff (Name des Reaktionsschrittes, Mechanismus, Stereochemie des Produkts)? **[5 P.]** **(b)** Welche Struktur ($SP-4$, $T-4$ oder andere) hat das Edukt-Komplexanion? **[5 P.]** **(c)** Was geschieht beim anschließenden Schritt, der „CO-Insertion“? Wie könnte man den Reaktionsschritt zutreffender nennen? Wie kann man experimentell klären, ob das formal inserierte CO direkt aus dem Synthesegas stammt oder ob es einer der schon an Rhodium gebundenen Carbonyl-Liganden ist? **[5 P.]** **(d)** Erwarten Sie, dass bei einer Chlor-Variante des Prozesses Dicarboxyldichlororhodat(1-) ebenso leicht mit Methanol/Chlorwasserstoff reagiert? **[5 P.]** **(e)** Ist die Aussage „die Reaktion des oktaedrischen Komplexes $[\text{Mg}(\text{quin})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ zu tetraedrisch koordiniertem $[\text{Mg}(\text{quin})_2]$ stellt eine reduktive Eliminierung dar“ korrekt ($\text{Hquin} = 8$ -Hydroxychinolin)? **[5 P.]** Begründen Sie jeweils kurz.
- (a)** Eine grüne Lösung des Komplexions $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ ergibt ungefähr dasselbe Spektrum im sichtbaren Bereich wie eine Lösung des $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ -Ions. Welche Gemeinsamkeit, welche die Stellung in der spektrochemischen Reihe maßgeblich bestimmt und beide Liganden zum Beispiel von Wasser unterscheidet, haben diese Liganden? **[5 P.]** **(b)** Skizzieren Sie eines der Enantiomere des Oxalatochromats und zeichnen Sie alle Symmetrieelemente ein. Ordnen Sie zu, ob das gewählte Isomer das Δ - oder das Λ -Enantiomer ist. **[5 P.]** **(c)** Skizzieren Sie das zu erwartende Spektrum des Oxalato-Komplexes im sichtbaren Bereich. **[5 P.]** **(d)** Markieren Sie die Absorptionsbande, bei der Sie die Kristallfeldaufspaltung $10 Dq$ ablesen können. Welche Anregung führt im UV-Bereich des Spektrums zu einem steilen Anstieg der Absorption? **[5 P.]** **(e)** Würden Sie für das

$[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ -Ion gleich lange Cr–O-Bindungen erwarten? [5 P.] Begründen Sie jeweils kurz.

Viel Erfolg!