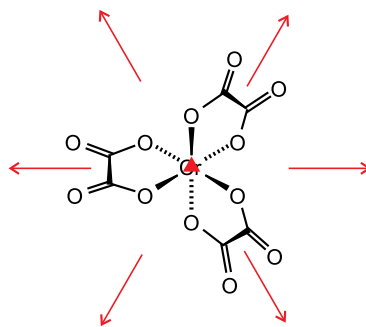


2. Klausur zur Vorlesung Koordinationschemie, SS 2019

4. Oktober 2019, 10:15–11:45 Uhr

Stichworte zur Lösung

- 1 (a) Vier Faktoren: Koordinationszahl/-polyeder, Feldstärke der Liganden (spektrochemische Reihe), Oxidationsstufe des Zentralatoms, Stellung des Zentralatoms im PSE ($10 Dq: 3d \ll 4d < 5d$). Das Anion des roten Blutlaugensalzes zeigt als Eisen(III)-Komplex eine höhere Feldaufspaltung als der Eisen(II)-Komplex im gelben. (b) Im Oktaeder für d^4 – d^7 möglich, wird durch die Faktoren aus a bestimmt; $hs-d^7: S = 3/2$ ($\mu_{eff} = 3,87$ nach der spin-only-Formel), $ls-d^7: S = 1/2$ ($\mu_{eff} = 1,73$), Unterscheidung durch magnetische Messungen. $LFSE(hs-d^7) = -8 Dq$, $LFSE(ls-d^7) = -18 Dq + P$. (c) Nur schwache d-d-Banden, da für $hs-d^5$ das Spinverbot greift, und nur das Laporte-Verbot gelockert ist (ein oktaedrischer $[ML_5L']$ -Komplex ist nicht zentrosymmetrisch).
- 2 (a, b) Tetracyanidonickelat(II): $SP-4; S = 0$, diamagnetisch, $(xz, yz, xy, z^2)^8(x^2-y^2)^0$; Tetracyanidonickelat(0): $T-4 (T_d); S = 0$, diamagnetisch; Tetrachloridonickelat(II): $T-4$ (Jahn-Teller-verzerrtes T_d); $S = 1$, paramagnetisch, $(x^2-y^2, z^2)^4(xz, yz, xy)^4$. (c) $[Ni(CO)_4]$, isoelektronisch zu $[Ni(CN)_4]^{4-}$; σ -Hinbindung (je stärker, desto σ -basischer L und desto σ -saurer M) und zwei π -Rückbindungen pro Ligand (je stärker, desto π -acider L und desto π -basischer M). (d) $[V(CO)_6]$ mit 17 VE; eine 18-VE-Konfiguration wird durch Reduktion erreicht, z.B.: $[V(CO)_6] + Na \rightarrow Na[V(CO)_6]$, bei der Salze des Hexacarbonylvanadat(–I)-Ions entstehen.
- 3 (a) $1 e^-$ würde bei starkem Feld ein sehr deutlich antibindendes e_g^* -Orbital besetzen. (b) $[Co(CN)_6]^{3-}$; Hexacyanidocobaltat(III). Oktaederaufspaltung mit $(t_{2g})^6(e_g)^0$ -low-spin-Konfiguration. (c) $[(CN)_5Fe(CN)Co(CN)_5]^{6-}$ mit zwei kinetisch inerten low-spin-Metallzentren hoher LFSE, die den Zerfall behindern und die bei einer inner-sphere-Redoxreaktion gebildet wurden.
- 4 (a) Beide sind π -Basen. (b) Das Δ -Enantiomer mit der C_3 -Achse und den drei C_2 -Achsen (der Punktgruppe D_3):



- (c) Chrom(III)-Komplexe sind meist inert, die Enantiomere wandeln sich in Lösung nicht schnell ineinander um und könnten daher trennbar sein, zum Beispiel durch Chromatographie an einer chiralen stationären Phase (Papier, Dextran). (d) Wie das im Skript gezeigte Zwei-Banden-Spektrum des Hydroxidochromats. (e) Die Bande bei niedriger Energie zeigt $10 Dq$ an, im UV-Bereich wächst eine steile LMCT-Bande an.