

# Klausur zur Vorlesung **Koordinationschemie, SS 2020**

30. Juli 2020, 10:15–11:45 Uhr

## Stichworte zur Lösung

- (a)**  $SP-4$ ,  $S = 0$ , *trans*-Diammindichloridoplatin(II); d-Orbitalbesetzung:  $(xz, yz, z^2, xy)^8(x^2 - y^2)^0$ ; magnetische Waage (früher; heute: NMR-Spektroskopie u.a.)

**(b)**  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}]^-$ ,  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ ,  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$  und  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  um 18e zu erreichen,  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$  für den  $d^8$ -Sonderfall mit 16e. **(c)** Mit fallender Oxidationsstufe steigt die Metallbasizität von Fe, damit seine Rückbindungsfähigkeit, damit sinkt die C-O-Bindungsordnung und damit  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ . In *TBPY-5*- $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  sind zwei axiale CO von drei äquatorialen verschieden, daher mehr als *eine* IR-aktive Bande, bei den beiden anderen sind alle CO-Liganden äquivalent und zeigen *eine* entartete IR-aktive, asymmetrische Schwingung (die vollsymmetrische Schwingung ist bei allen Spezies IR-inaktiv). Hexacarbonylisen(II), Pentacarbonylisen(0), Tetracarbonylferrat(-II).
- (a)**  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ , isomer wäre  $[\text{Co}(\text{SO}_4-\kappa\text{O})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$ . **(b)** Wegen steigender  $f_L$ -Werte: highspin bei den  $\pi$ -basischen Schwachfeldliganden  $\text{F}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , lowspin bei phen und  $\text{CN}^-$ . **(c)** Charge-transfer-Übergang eines Elektrons aus dem oxidierbaren Liganden zum reduzierbaren Zentralmetall. Der Übergang ist spin- und paritätserlaubt (ungerade Ligand-p- zu geraden Metall-d-Orbitalen). **(d)** Spin-only-Formel: 4 Spins =  $d^4$ , also  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ .
- (a)**  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ist wegen der  $(t_{2g})^6(e_g)^3$ -Konfiguration stark Jahn-Teller-verzerrt; exp.: gestreckt oktaedrisch. **(b)**  $\beta_n$  ist die Bruttobeständigkeitskonstante  $[\text{CuN}_n][\text{Cu}]^{-1}[\text{N}]^{-n}$  mit  $\text{Cu} = \text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{N} = \text{NH}_3$ ,  $[\text{X}] = c_{\text{X}}/\text{mol L}^{-1}$ .  $\lg K_5 = \lg \beta_5 - \lg \beta_4 = -0,8$ ;  $K_5 \approx 0,1$ , das Gleichgewicht  $\text{CuN}_4 + \text{N} \rightleftharpoons \text{CuN}_5$  liegt also auf der linken Seite. **(c)** *trans*- $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . **(d)** Der Amminligand liegt als  $\sigma$ -Donorligand in der Mitte der spektrochemischen Reihe, der Chloridoligand ist als  $\pi$ -Base ein Schwachfeldligand.
- (a)** Wegen des  $d^{10}$ -Zentralmetalls *T*-4;  $(e)^4(t_2)^6$ . Wegen der  $(e)^4(t_2)^5$ -Konfiguration JT-verzerrte *T*-4-Struktur. **(b)** Cuprat(I) als  $d^{10}$ -Ion ohne d-d-Anregung farblos, Cuprat(II) mit d-d-Anregung grün. **(c)**  $(e)^4(t_2)^3$ -Konfiguration nicht entartet, also reguläres Tetraeder;  $\text{LFSE} = 4 \times (-6 Dq) + 3 \times 4 Dq = -12 Dq$ . **(d)** Im tetraedrischen und daher nichtzentrosymmetrischen  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ -Ion ist das Paritätsverbot (Laporte-Verbot) aufgeweicht (dem d-d-Übergang kann ein p-Anteil beigemischt werden).