

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 π -basischen Schwachfeldliganden F^- , SCN^- und H_2O , lowspin bei phen und 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)** β_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 σ -Donorligand in der Mitte der spektrochemischen Reihe, der Chloridoligand ist als π -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).