Klausur zur Vorlesung Koordinationschemie, SS 2015

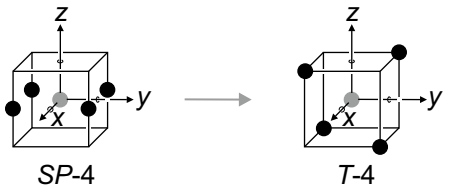
30. Juli 2015, 10:15–11:45 Uhr

Stichworte zur Lösung

1 **(a)** Pentaaqua-oxido-vanadium(IV)-Ion. **(b)** Die beiden Wechselwirkungen zwischen V-d(xz) und V-d(yz) mit O-p(x) und O-p(y) finden Sie als Abbildungen im Skript. **(c)** V-d(xz) und V-d(yz) spalten hierdurch in zwei bindende und zwei antibindende MOs auf. Die Orbitalreihenfolge im Kristallfeldbereich, in dem wir nicht- und antibindende Wechselwirkungen mit großer Metall-d-Orbitalbeteiligung finden, ist dann xy, (xz, yz), $x^2 - y^2$, z^2 (Sie haben keine Regeln kennengelernt, die Reihenfolge der beiden letzten Orbitale abzuschätzen). **(d)** Es gibt nur 1 e^- in d(xy). Dessen Anregung zu $x^2 - y^2$ und z^2 sollte im Sichtbaren liegen. **(e)** Wegen des halbwegs wirksamen Laporte-Verbots in einem *OC*-6-Komplex.

2 **(a)** Pentaaquanickel(II)-pentafluoridoaluminat(III). **(b)** *TBPY*-5 und *SPY*-5. Ein high-spin-Nickel(II)-Ion hat eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung mit sechs „Dellen" entlang der kartesischen Achsen. Dort hinein werden sich fünf Liganden bewegen, also *SPY*-5. Im Anion fehlt ein d-Elektron-Einfluss; man findet dann meist *TBPY*-5. Aber: die Isomere sind fast energiegleich und durch Berry-Pseudorotation leicht ineinander überführbar. **(c)** $[Ni(H_2O)_5][AlF_5] \rightarrow [Ni(H_2O)_4][AlF_5] + H_2O$; etc. bis: $[Ni(H_2O)][AlF_5] \rightarrow Ni[AlF_5] + H_2O$; dann: $Ni[AlF_5] \rightarrow NiF_2 + AlF_3$. **(d)** Das übliche t_{2g}/e_g-Schema (hier: $t_{2g}^6 e_g^2$) entsprechend LFSE = 6 × (−4 Dq) + 2 × (6 Dq) = −12 Dq.

3 **(a)** Wegen des 4d-Elements Rh mit großem g_M: low-spin-d^8 in *SP*-4-Anordnung. Bei der Koordinationszahl vier bietet das Tetraeder den Liganden mehr Platz als die quadratisch-planare Anordung. Sperrige Liganden werden daher das Ligandquadrat in Richtung auf ein Tetraeder verzerren, im konkreten Beispiel bis auf P-Rh-P ≈ 140° für P-Atome mit gleichem *z*:



(b) Tetrakis(trimethylphosphan)rhodium(I)-Ion. **(c)** $[V(CO)_6]^-$, $[Cr(CO)_5]^{2-}$, $[Mn_2(CO)_{10}]$, $[Ni_2(CO)_6]^{2-}$, $[Fe(H)(CO)_4]^-$. **(d)** Mit abnehmender Oxidationsstufe des Zentralmetalls nimmt seine Basizität und damit seine Rückbindefähigkeit zu. Mit dem Gewicht der Rückbindung steigt das Gewicht der Formel M⇄C=O mit verringerter C-O-Bindungsordnung und C-O-Valenzschwingungsfrequenz.

4 **(a)** Tetrachloridonickelat(II) und -palladat(II). **(b)** *T*-4 mit *S* = 1 wegen kleinem g_M <u>und</u> f_L: $e^4 t_2^4$; wegen der ungleichen Besetzung von t_2 Jahn-Teller-verzerrt. **(c)** Wegen des großen g_M low-spin-d^8 (*S* = 0) in *SP*-4-Koordination; keine Entartungen, daher unverzerrt D_{4h}. **(d)** Mit dem Starkfeldliganden Cyanid kann im Oktaeder e_g nicht mehr besetzt werden, die maximale Elektronenzahl ist daher 18 (sechs ligandständige e-Paare + t_{2g}^6); $[Ni(CN)_6]^{4-}$ hätte aber 20 e^-. Stabil wären der 18-e-Komplex $[Ni(CN)_5]^{3-}$ oder der low-spin-d^8-*SP*-4-Sonderfall $[Ni(CN)_4]^{2-}$. Zusatzfrage: Cyanid würde durch Salzsäure zu flüchtiger, gifter Blausäure protoniert – zumindest der Überschuss, der nicht sofort in einen stabilen Komplex eintritt.

IUPACs Polyedersymbole: *SP*-4 quadratisch-planar, *T*-4 tetraedrisch, *SPY*-5 quadratisch-pyramidal, *TBPY*-5 trigonal bipyramidal, *OC*-6 oktaedrisch.