

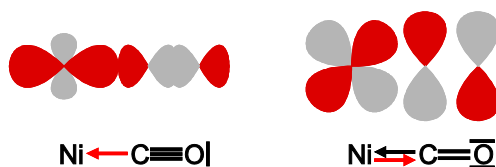
## 2. Klausur zur Vorlesung Koordinationschemie, SS 2017

10. Oktober 2017, 8:15–9:45 Uhr

### Stichworte zur Lösung

- 1 (a) Spin-only-Formel ergibt für 1 bis 5 ungepaarte Elektronen: 1.73, 2.83, 3.87, 4.90 und 5.92; daher:  $d^3$ ,  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ , Trioxalatochromat(III);  $ls-d^5$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , Kaliumhexacyanidoferrat(III);  $hs-d^5$ ,  $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ , Tris(acetylacetonato)eisen(III); spingekoppelt ( $d^9\text{-Co}^0$ )<sub>2</sub>,  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ , Octacarbonyldicobalt(0) { auch:  $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$  Dodecacarbonyltetracobalt(0)};  $ls-d^6$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , Kaliumhexacyanidoferrat(II). (b)  $[\text{Al}(\text{quin})_3]$  (Formelbild des Liganden im Skript Kap. 2.4),  $OC-6$ ; da keine d-Elektronen: Farbe wegen LMCT im sichtbaren Bereich;  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ ,  $T-4$ ;  $\text{OH}^-$  weniger leicht oxidierbar als quin, LMCT daher im UV-Bereich und nicht sichtbar.
- 2 (a) Die Punktgruppen  $O_h$ ,  $T_d$  und  $D_{4h}$  definieren die Molekülsymmetrie streng anhand notwendiger Symmetrieeoperationen,  $OC-6$ ,  $T-4$  und  $SP-4$  bieten das Gegenteil („sieht von Weitem oktaedrisch, tetraedrisch, quadratisch planar aus“). (b) Bis(dimethylglyoximato)nickel(II) oder Bis(diacetyldioximato)nickel(II), Lewisformel des Liganden im Skript Kap. 2.4;  $SP-4$ , da der dmg-Ligand zu einem für den Lowspinzustand ausreichenden 10 Dq führt. Diamagnetismus wegen  $(z^2)^2(xz,yz)^4(xy)^2(x^2-y^2)^0$ . (c)  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  kann als cis- oder trans-Isomer auftreten.

3 (a)



- (b) Freies CO: Bindungsordnung 3, diese ist in der rechten Lewisformel erniedrigt.  
(c) IR-Banden treten auf, wenn sich bei der Schwingung das Dipolmoment ändert; bei der höchstsymmetrischen Schwingung bleibt dieses aber 0. (d)  $n = 5$  im 18e-Pentacarbonyleisen. (e) Nukleophiler Angriff von  $\text{OH}^-$  an Carbonyl-C, danach  $\text{CO}_2$ -Eliminierung zu Tetracarbonylhydridoferrat(1-) (hiebersche Basenreaktion, siehe Skript Kap. 13.4).
- 4 (a)  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$  ist ein 19e-Komplex, was bei hoher Feldaufspaltung nicht so günstig ist. (b)  $4\text{Co}^{2+} + 24\text{CN}^- + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} + 4\text{OH}^-$ ; Hexacyanidocobaltat(III),  $(t_{2g})^6(e_g)^0$ . (c)  $[(\text{CN})_5\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{6-}$  als Folge einer inner-sphere-Redoxreaktion; zwei inerte Lowspin- $d^6$ -Metallzentren verlangsamen den Abbau zu einkernigen Produkten.