

# Klausur zur Vorlesung **Koordinationschemie**, SS 2018

20. Juli 2018, 10:15–11:45 Uhr

## Stichworte zur Lösung

- (a)**  $[\text{CoCl}_2(\text{py})_2]$ : *T*-4, Dichloridobis(pyridin)cobalt(II), keine Isomere, wegen  $(e)^4(t_2)^3$  ist  $S = 3/2$ , paramagnetisch, farbig wegen spin- und laporte-erlaubter Übergänge;  $[\text{PtCl}_2(\text{py})_2]$ : *SP*-4, *cis*- und *trans*-Dichloridobis(pyridin)platin(II), wegen  $(xy,xz,yz,z^2)^8(x^2-y^2)^0$  ist  $S = 0$ , diamagnetisch, Übergänge sind spinerlaubt, bei *trans* paritätsverboten, bei *cis* paritätserlaubt, wegen des großen HOMO-LUMO-Abstands könnten die Anregungen im UV liegen. **(b)**  $d^8$  in  $O_h$ :  $(t_{2g})^6(e_g)^2$  mit  $S = 1$  wie in  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $d^8$  in  $T_d$ :  $(e)^4(t_2)^4$  mit  $S = 1$  wie in  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ,  $D_{4h}$  nur bei low-spin- $d^8$  mit  $S = 0$  (siehe den Pt-Komplex bei **a**) wie in  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ .
- (a)** 3d-Elemente bilden nur mit Starkfeldliganden low-spin-Komplexe, also high-spin- $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (478 nm) und low-spin- $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$  (260 nm). *P* müsste zwischen den beiden 10-Dq-Werten liegen. Große JT-Verzerrung beim  $(t_{2g})^3(e_g)^1$ -konfigurierten Aquakomplex, kleine Verzerrung bei der low-spin-Konfiguration  $(t_{2g})^4(e_g)^0$ . **(b)** High-spin- $[\text{Mn}(\text{ox})_3]^{3-}$  mit dem  $\pi$ -basischen Schwachfeldliganden Oxalat in  $\Delta$ - und  $\Lambda$ -Trisoxalatomanganat(III); Skizze siehe Skript, Kapitel 11.1.
- (a)** Bei  $d^3$ -Cr-Zentren sind die zur Abstoßung führenden  $e_g$ -Orbitale unbesetzt, bei high-spin- $d^5$ -Fe besetzt, bei low-spin- $d^6$ -Co wieder unbesetzt. **(b)** Siehe die Skizzen im Skript, Kapitel 6.1; dazu noch der Grundzustand  $(t_{2g})^3(e_g)^0$ . **(c)** Kristallfeldübergänge bei high-spin-Eisen(III) sind spin- und paritätsverboten.
- (a)** Dicarboxyldiiodidorhodat(I), *SP*-4,  $(xy,xz,yz,z^2)^8(x^2-y^2)^0$ . **(b)** Das Elektronenpaar im  $d(z^2)$ -Orbital macht den Komplex zum Nukleophil, welches das elektrophile C-Atom in Iodmethan im Sinne einer  $S_N2$ -Reaktion angreift. Wegen des formalen Übergangs des  $d(z^2)$ -Elektronenpaares auf das elektroneγαtivere C-Atom ist Rh oxidiert worden; das Ganze ist eine *oxidative Addition*. **(c)** Tetraedrisches Tetracarbonylcobaltat(-I). **(d)** Die Rückbindung erniedrigt die Bindungsordnung in CO:  $\text{C}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}-\text{C}\equiv\text{O}$  zu  $\text{Co}=\text{C}=\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}$ . **(e)** Tetracarbonylhydridocobalt(I), Elektronen:  $2 \times 4 (\text{CO}) + 2 (\text{H}^-) + 8 (\text{Co}^I) = 18$ .