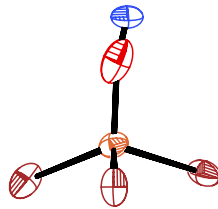


2. Klausur zur Vorlesung **Koordinationschemie II**, WS 2011

21. März 2011, 10:00–11:00 Uhr

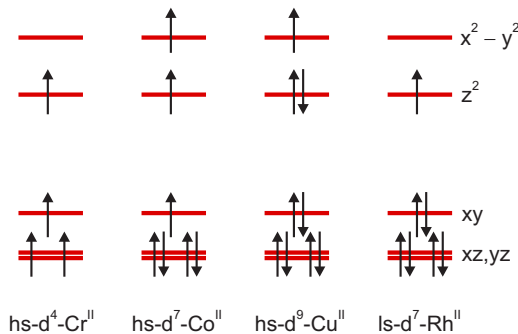
Stichworte zur Lösung

- 1 (a) Tribromido-nitrosyl-ferrat(II). (b) $\{\text{FeNO}\}^7$ (wegen $d^7 + 0 \pi^*$ oder $d^6 + 1 \pi^*$ oder $d^5 + 2 \pi^*$) (c) Singulett- NO^- (und NO^+) würde kleineren Fe-N-O-Winkel ergeben. N-O-Bindungsordnung laut IR durch Besetzung von $\text{NO}(\pi^*)$ klein, entweder durch viel Rückbindung in einem $\text{Fe}^{\text{I}}-\text{NO}^+$ oder durch direkte Besetzung in Triplett- NO^- bei $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{NO}^-$. Eine starke Rückbindung würde doppelt besetzte Metallorbitale vom Typ xy , xz , yz verlangen (siehe im Skript bei Tetracarbonylnickel), diese sind bei Eisen(I) aber nur halb besetzt. Es bleibt Eisen(III)-Triplett- NO^- mit antiferromagnetischer Kopplung von 5 Metall- und 2 Ligandspins, dasselbe ergibt sich bei „normaler“ Spinkopplung in den passenden Orbitalen. (d) N-Orbitale instabiler als O-Orbitale (= bindende MOs O-ständig, antibindene MOs N-ständig), NO^- -MOs instabiler als O_2 -MOs da Anion. [6 P.] (e) So sieht das in echt aus:



(f) 1 symmetrische und 1 antisymmetrische Schwingung (beide sind IR-aktiv!).

- 2 (a) Orbitale mit z-Anteil sind stabilisiert:



bei (b) noch stärker. (c) M-M-Bindungen könnten sich mit den halbbesetzten Orbitalen bilden und zwar können eine σ -Bindung (z^2-z^2), zwei π -Bindungen ($xz-xz$, $yz-yz$) und zwei δ -Bindungen ($xy-xy$, $x^2-y^2-x^2-y^2$) diskutiert werden. Die Graphik zeigt, was jeweils möglich ist. (d) Bei Kupfer(II) ist $d(x^2-y^2)$ das magnetische Orbital, das über symmetrieerlaubte Wechselwirkungen mit Acetat-Orbitalen antiferromagnetische Kopplung erfährt. (e) Es wird ein oktaedrischer Komplex gebildet. Vier Aqua-Liganden bilden ein Quadrat, darüber und darunter jeweils ein O-Atom von zwei Acetat-Ionen. (Ihr Lieblingsvorschlag, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{AcO}-\kappa\text{O}, \text{O}')]]$, ist auch ok.)