

Klausur zur Vorlesung **Koordinationschemie II**, WS 2013

14. Februar 2013, 9:00–10:30 Uhr

Stichworte zur Lösung

- (a)** Z. B. mit Oxidationsstufen: Ru^{II} hat 6 d-Elektronen und bekommt von jedem der sechs Liganden ein e-Paar ($\mu\text{-Cl}^-$ ist ein 4e-Donor); also $6 + 2 \cdot 6 = 18$, keine Ru-Ru-Bindung. **(b)** σ -Hinbindung und π -Rückbindung; die Rückbindung senkt die C-O-Bindungsordnung, daher geringere Anregungsenergie der Schwingung. **(c)** Bei der Oxidationsstufe +II kann die Metallbasizität nicht hoch sein, der Beitrag der Rückbindung ist also eher gering.
- (a)** NO^\bullet und $^1\text{NO}^-$: gewinkelte Ru-N-O-Anordnung; $^3\text{NO}^-$: man müsste einen sehr eigenartigen Spinzustand formulieren, um auf Diamagnetismus zu kommen ($S = 1$ an Ru mit antiferromagnetischer Kopplung des $^3\text{NO}^-$ -Diradikals), d^6 - $S=1$ gehört beim Oktaeder aber nicht zu den möglichen Zuständen. **(b)** NO-Neutralligand und 5 Cl^- : $\text{Ru}^{\text{III}} = d^5$, $+ 3e$ (NO) $+ 5 \cdot 2e$ (5 Cl^-) = 18e. **(c)** Wegen NO^+ (siehe **a**) statt NO: Ru^{II} . **(d)** 5 + 1 (IUPAC) oder 6 + 0 (spektr. Ox.-stufe): $\{\text{RuNO}\}^6$. **(e)** Fe^{II} wird mit nur einem Starkfeldligand (NO^+) und fünf Schwachfeldliganden keinen low-spin-Komplex bilden können. **(f)** In IUPAC-Zählweise: $\text{Fe}^{\text{II}} = d^6$, $+ 1$ (NO): $\{\text{FeNO}\}^7$. **(g)** $[\text{FeCl}_3(\text{NO})]^-$ ist ein "brauner-Ring"-Typ-Komplex; $^3\text{NO}^-$ wäre eine gute Idee, ^2NO vielleicht auch, beide in antiferromagnetischer Kopplung zu high-spin-Eisen(III/II).
- Reguläre Tetraeder mit Mn und Co, JT-verzerrte Tetraeder mit Cr, Fe, Cu (alle high-spin wegen 3d-Element in niedriger Ox.-stufe, Schwachfeldliganden und kleiner Tetraederaufspaltung). Mo neigt zu Metall-Metall-Bindungen, hier Vierfachbindung in $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{2-}$, Pd als 4d-Element bildet quadratisch-planares $[\text{PdCl}_4]^{2-}$.
- a–c** siehe Skripte; die 18-Elektronenregel bedarf π -Akzeptorliganden, die es hier nicht gibt.