

2. Klausur zur Vorlesung **Koordinationschemie II**, WS 2014

25. April 2014, 11:15–12:45 Uhr

Stichworte zur Lösung

- (a)** Tricarbonyl-nitrosyl-ferrat(1-) oder ...-ferrat(-I). **(b)** $^1\text{NO}^+$ (M–N–O linear, M–N durch Rückbindung kurz, $\nu(\text{NO})$ erniedrigt), $^2\text{NO}^{\cdot}$ (M–N–O ca. 150° , M–N durch Rückbindung etwas verkürzt, $\nu(\text{NO})$ etwas erniedrigt; selten!), $^1\text{NO}^-$ (M–N–O ca. 120° , M–N durch Rückbindung kaum verkürzt, $\nu(\text{NO})$ wegen geringerer N–O-Bindungsordnung erniedrigt), $^3\text{NO}^-$ (M–N–O fast linear, M–N lang, $\nu(\text{NO})$ eher erniedrigt). **(c)** $^1\text{NO}^+$, Fe^{II} : linear, durch starke Rückbindungen sehr kurzer Fe–N-Abstand, $\nu(\text{NO})$ klein. **(d)** Die mit der kleinsten Energie: N schwerer als C, N–O-Bindungsordnung kleiner als C–O-Bindungsordnung. **(e)** Dem Ligand würden Elektronen zugewiesen, die klassisch das Metall für die Rückbindungen bereitstellt, der Ligand wäre reduziert worden. Die Betrachtungsweise ist bei N_2 üblich („Badger’s rule“), bei CO bisher nicht. Kann man machen, sollte es dann aber auch bei CO tun (oder immer lassen).
- (a)** Hexaamminmangan(II)-chlorid. **(b)** Drei stabilere, metallständige, M–L-nicht-bindende Orbitale (in O_h : t_{2g}): xy , xz , yz ; zwei weniger stabile, Metall-Ligand-anti-bindende Orbitale (in O_h : e_g): x^2-y^2 , z^2 , jeweils in σ -Antibindungen zum freien Elektronenpaar (ungefähr ein sp^3 -Hybrid) der NH_3 -Liganden. **(c)** Oktaedrische high-spin- d^5 - Mn^{II} -Komplexe haben keine LFSE, hs- d^8 - Ni^{II} -Komplexe $-12 Dq$, was den Ersatz von Aqualiganden durch Amminliganden mit höherem f_l begünstigt.
- (a)** Oktaederfeldaufspaltung, x^2-y^2 und z^2 als spintragende Orbitale. **(b)** Zwei Pfade: Superaustausch über Phenolat, wegen Ni–O–Ni-Winkel nahe bei 90° fast orthogonal, also ferromagnetisch; ... über den Aqua-Liganden, Winkel an O ca. 80° , schwach antiferromagnetisch, kaum dominant wegen recht großem Ni–O-Abstand. Insgesamt J nahe bei 0 (exp.: $J = 2.46 \text{ cm}^{-1}$). **(c)** 20-e-Komplex, was ok ist, da keine der Voraussetzungen für die 18-e-Regel gegeben ist (kein π -Akzeptor- oder kovalent- σ -bindender Starkfeldligand). **(d)** Einkerniger, quadratisch-planarer low-spin- d^8 -Bischelat-Komplex.
- (a)** Kleines/großes Schwingungsellipsoid: hier befindet sich ein schwereres/leichteres Atom. **(b)** Restelektronendichte an O^- ist H, also OH-Funktion; zu kleines N zu O, zu großes C zu B. Es handelt sich um Tetraborat, das Anion in Borax. **(c)** Röntgenstrahlung wechselwirkt mit der Elektronenhülle der Atome, H als leichtestes Atom hat nur $1 e^-$; daran würde auch eine Deuterierung nichts ändern.