

# Klausur zur Vorlesung **Koordinationschemie II**, WS 2017

10. Februar 2017, 11:15–12:45 Uhr

## Stichworte zur Lösung

- (a)** Die magnetischen Orbitale – also die einfach besetzten Orbitale – sind im high-spin- $d^8$ -Oktaeder  $d(z^2)$  und  $d(x^2-y^2)$ . **(b)** Ferromagnetismus; die Wechselwirkung der magnetischen Orbitale, hier der beiden  $d(x^2-y^2)$ -Orbitale ( $z$  als Ni-N-Achse), ist wegen des  $90^\circ$ -Winkels an O orthogonal. **(c)** Eher nicht; alle aufeinander zuweisenden Orbitale, vor allem die beiden  $d(xy)$ -Orbitale, sind doppelt besetzt. **(d)** Das ist bei Chrom(III) anders; im Prinzip also ja, man bedenke aber die schlechte Überlappung der kontrahierten Orbitale eines dreiwertigen 3d-Elements.
- (a)**  $\{\text{RuNO}\}^6$  (**1**) und  $\{\text{RuNO}\}^7$  (**2**). **(b)**  $\text{NO}^+$  in einem low-spin- $d^6$ -Komplex mit schwacher  $\sigma$ -Hin- und zwei starken  $\pi$ -Rückbindungen bei **1**.  $\text{NO}^+$  an low-spin- $d^6$ -Metall-Fragment, also Reduktion des Liganden bei **2**. Eine Rückbindung bleibt erhalten, die zweite wird geschwächt/aufgehoben, da das  $\text{NO-}\pi^*$ -Akzeptororbital nicht mehr leer ist.
- (a)** Hexaammineisen(II)-chlorid. **(b)** M–L-nichtbindende  $(xy)^2(xz)^1(yz)^1$ -MOs ohne Ligandanteil und M–L-antibindende  $(z^2)^1(x^2-y^2)^1$ -MOs. **(c)** Ni: LFSE =  $-12 \text{ Dq}$  (bei Fe nur  $-6 \text{ Dq}$ ); Zn: stärkere Lewisäure als Eisen, kovalentere M–L-Wechselwirkung. **(d)**  $[\text{Ni}(\text{CN})_n]^{2-n}$  mit  $n = 4$  (low-spin- $d^8$ -Sonderfall) und 5 stabil,  $n = 6$  unstabil; die beiden letzten Fälle wegen  $(e_g^*)^0$  bei großem  $10 \text{ Dq}$  ( $n = 5$ ) ok, aber nicht  $(e_g^*)^2$  ( $n = 6$ ).
- (a)** Energie für  $(xz, yz) > xy \gg z^2 \gg x^2-y^2$ . **(b)** ein  $\sigma$ -MO mit  $z^2$ , zwei  $\pi$ -MOs mit  $xz$  und  $yz$ , zwei  $\delta$ -MOs mit  $xy$  und  $x^2-y^2$ . **(c)** Ein high-spin- $d^4$ -Chrom(II)-Fragment bildet ein  $\sigma$ -MO mit  $z^2$ , zwei  $\pi$ -MOs mit  $xz$  und  $yz$  und ein  $\delta$ -MO mit  $xy$ . Ein low-spin- $d^7$ -Rhodium(II) bildet eine  $\sigma$ -Bindung mit  $z^2$ . **(d)** Cr: 4, Rh: 1.