

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

7. Februar 2014, 10:15–11:45 Uhr

Stichworte zur Lösung

- (a)** Ohne Oxidationsstufen, die hier gebrochen wären: $4 \text{ Fe} + 12 \text{ CO} + 1 \text{ N} + 5 \text{ Fe-Fe-Bindungen} + \text{Ladung} = 4 \cdot 8 + 12 \cdot 2 + 5 + 5 \cdot 2 + 1 = 72$, $72 : 4 = 18$, auch beim Carbid ($1 \text{ C} + \text{Ladung} = 4 + 2 = 6$ wie bei $1 \text{ N} + \text{Ladung} = 5 + 1$). Die 18-e-Regel ist in beiden Fällen erfüllt. **(b)** Mit Oxidationsstufen: Für $n = 0$ gälte: $3 \text{ Fe}^I + 9 \text{ CO} + \text{N}^{-III} + 3 \text{ Fe-Fe-Bindungen} = 3 \cdot 7 + 9 \cdot 2 + 6$ (der Nitridoligand doniert drei e-Paare) $+ 6 = 51$; die 18-e-Regel ergibt $3 \cdot 18 = 54$, es fehlen also 3 e entsprechend $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{N}]^{3-}$. Ohne Oxidationsstufen analog zu **a**, aber wegen des Bindungsmodus nur mit 3 e für N. **(c)** $n = 0$ wegen $3 \text{ Co}^I + 9 \text{ CO} + \text{P}^{-III} + 3 \text{ Co-Co-Bindungen} = 3 \cdot 8 + 9 \cdot 2 + 6 + 6 = 54$. **(d)** Im gezeigten Bindungsmodus fehlen einem P-Atom mit fünf Valenzelektronen 3 e zum Oktett, es ist dreibindig; analog sollte ein $\text{Co}(\text{CO})_m$ -Fragment $9 + m \cdot 2 = 15$ e aufweisen und damit 3 e zur Krypton-Konfiguration benötigen, um das P-Atom ersetzen zu können; m ist also drei. Es wird $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ erhalten.
- (a)** high-spin wegen 3d-Element in niedriger Oxidationsstufe (g_M klein) und Schwachfeldliganden (f_L klein) **(b)** Antiferromagnetische Kopplung, da nichtorthogonale Austauschpfade formuliert werden können. Hierbei sind alle Mn-d-Orbitale magnetische Orbitale. **(c)** Mit Oxidationsstufen, links: $d^5\text{-Mn}^{II} + 4 \text{ e}$ von zwei Cl $+ 6 \text{ e}$ von drei O-Donoren = 15 e; rechts dasselbe mit sechs 2-e-Donoren = 17 e. In einem Komplex, der nur Schwachfeldliganden enthält, gilt die 18-e-Regel nicht. **(d)** $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$: low-spin- d^5 ($S = 1/2$), OC-6, schwach JT-verzerrt, Hexacyanidomanganat(II).
- $S = 2$: high-spin geht immer, wenn die Feldaufspaltung nur klein genug ist. $T-4$ ist durch kleine Tetraederaufspaltung charakterisiert, $S = 1$ prinzipiell möglich aber unbekannt, $S = 0$ verstößt gegen die Hundsche Regel. Bei $SP-4$ liegen vier stabile Orbitale nahe beieinander, daher $S = 1$ bei großem Abstand zu $d(x^2-y^2)$ möglich, nicht aber $S = 0$. $S = 1$ bei OC-6 nicht möglich, entweder ist $10 Dq$ größer als die Spinpaarungsenergie, dann $S = 0$, oder nicht, dann $S = 2$.
- (a)** Quadratisch-pyramidaler Komplex ($SPY-5$), $d(z^2)$ zwischen $d(x^2-y^2)$ und $d(xy)$, etwas stabiler als $d(xy)$ folgen $d(xz)$ und $d(yz)$. **(b)** Eine σ -Bindung (z^2), zwei π - (xz , yz) und zwei δ -Bindungen (xy , x^2-y^2) **(c)** Chrom(II) high-spin (je 1 e in z^2 , xz , yz , xy koppeln zu einer σ -Bindung, zwei π -Bindungen und einer δ -Bindung), Rhodium(II) low-spin (1 e in z^2 und je 2 e in xz , yz , xy koppeln zu einer σ -Bindung) **(d)** Cr: 4, Rh: 1.