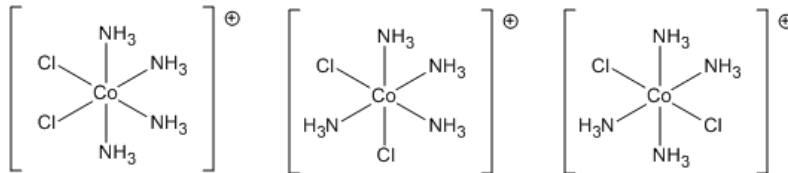
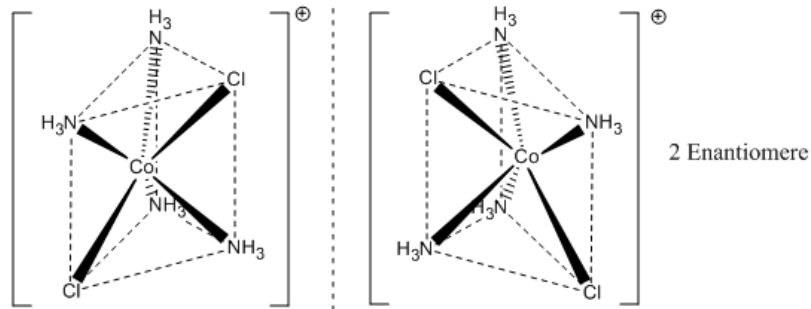


# Lösung 13

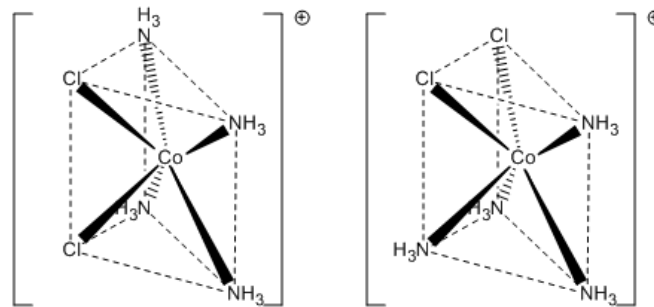
1. Die hexagonale Geometrie lässt für einen  $[ML_4L'_2]$ -Komplex drei Isomere, die trigonal-prismatische vier Isomere zu (ein Enantiomerenpaar und zwei weitere Diastereoisomere). Nur bei einer oktaedrischen Geometrie sind nur zwei verschiedene Spezies möglich: *cis*- $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$  (purpurrot) und *trans*- $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$  (grün)



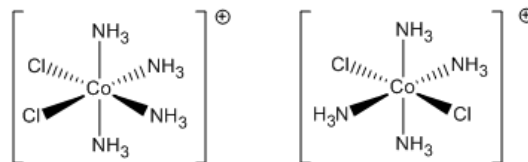
hexagonale Geometrie



2 Enantiomere



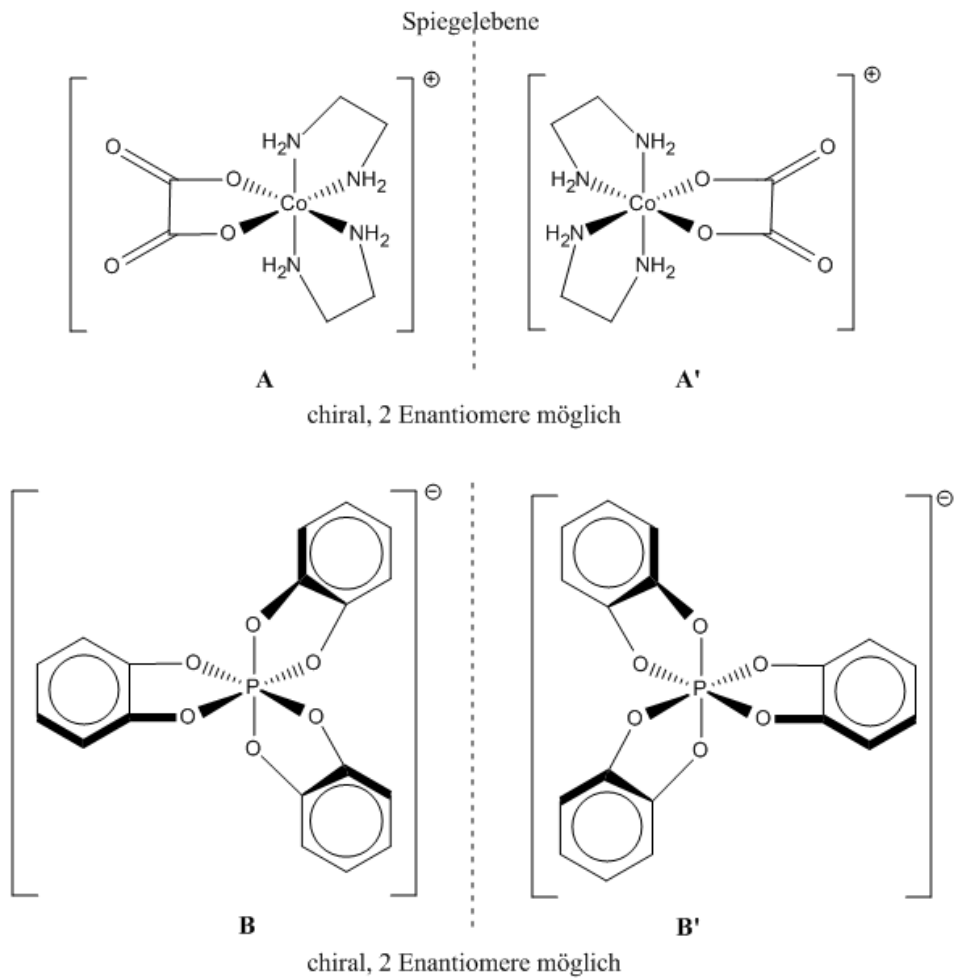
trigonal-prismatische Geometrie



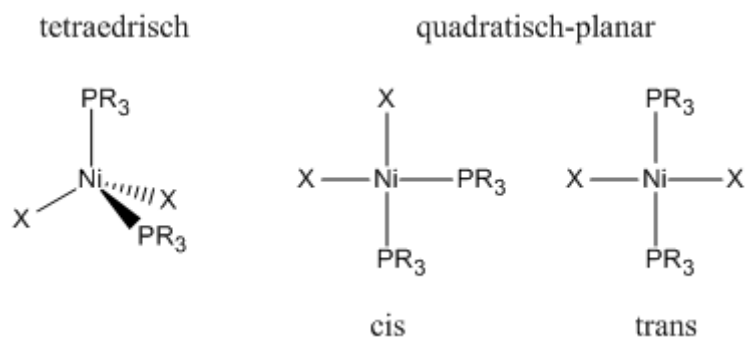
oktaedrische Geometrie

2. a) Ja, die zwei Ionen sind chiral, womit je zwei enantiomere Formen existieren, **A** und **A'** bzw. **B** und **B'**.  
 b) Wenn ein Salz **AB** gebildet wird, ergeben sich vier Kombinationen: Zwei Enantiomerenpaare, die sich diastereomer zueinander verhalten: **AB**, **A'B'**, **AB'**,

**A'B.** Merke die Analogie zur Situation eines Moleküls mit zwei Chiralitätszentren.

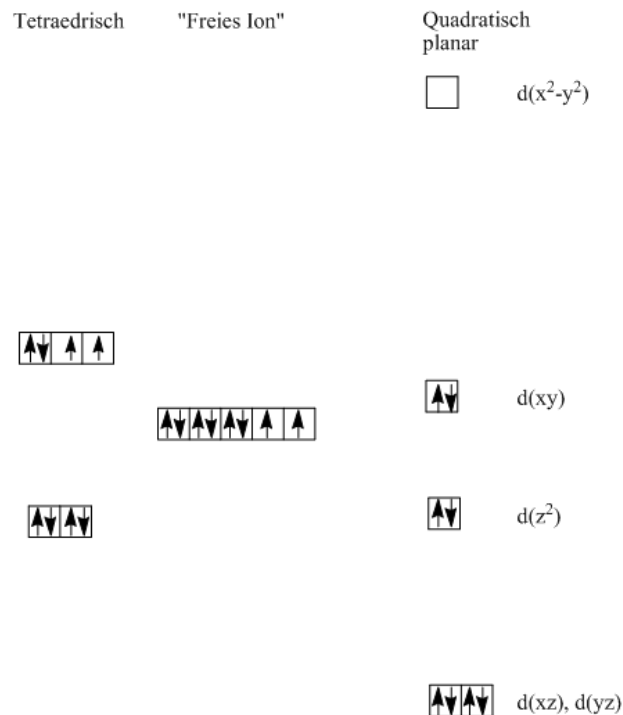


3. Für Komplexe des Typs  $[\text{NiX}_2(\text{PR}_3)_2]$ , oder genereller  $[\text{ML}_4]$ , gibt es entweder eine quadratisch-planare oder eine tetraedrische Anordnung der vier Liganden um das Metallzentrum. Bei der quadratisch-planaren Geometrie gibt es zusätzlich für  $[\text{NiX}_2(\text{PR}_3)_2]$  zwei Isomere: *cis* und *trans*.



Hier handelt es sich um Ni(II)-Komplexe, die eine  $d^8$ -Elektronenkonfiguration des Metallions aufweisen. Die Verteilung der 8 Elektronen im tetraedrischen bzw.

quadratisch-planaren Ligandenfeld ergibt sich wie abgebildet. Es ist klar zu erkennen, dass für eine  $d^8$ -Elektronenkonfiguration die quadratisch-planare Geometrie nur zu diamagnetischen Verbindungen führen kann. Zwei ungepaarte Elektronen könnte man nur durch die Beförderung eines Elektrons in das energetisch sehr hochliegende  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital erreichen. Die *cis*- und *trans*-Isomere im quadratisch-planaren Fall weisen grundsätzlich eine ähnliche Elektronenkonfiguration auf und beide sind diamagnetisch. Paramagnetische  $[\text{NiX}_2(\text{PR}_3)_2]$ -Komplexe müssen also eine tetraedrische Geometrie aufweisen.

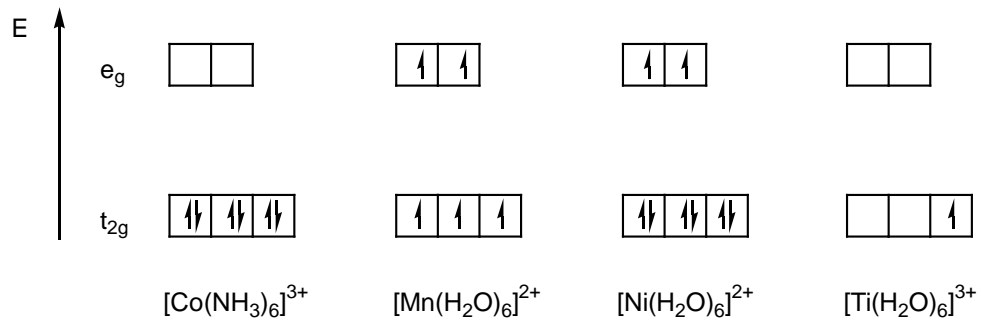


4. a) Diese Komplexe sind 18-(Valenz)Elektronen-Komplexe. Jeder der sechs CO-Liganden zählt als ein 2-Elektronendonator, zusammen ergeben sie  $12 e^-$ . Die drei Metallzentren entsprechen einem  $\text{W}(0)$  bzw.  $\text{V}(-\text{I})$  bzw.  $\text{Ti}(-\text{II})$ , womit alle drei  $6 e^-$  beisteuern ( $d^6$ -Konfiguration).

b)  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  und  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  sind ebenfalls 18-(Valenz)Elektronen-Komplexe mit  $\text{Ni}(0)$  in der  $d^{10}$ - und  $\text{Fe}(0)$  in der  $d^8$ -Konfiguration. Die Aufnahme weiterer CO-Liganden würde die 18- Elektronenregel um 2 oder gar  $4 e^-$  sprengen.

c) Ferrocen  $\text{FeCp}_2$  enthält ein  $\text{Fe}^{2+}$ -Ion mit 6 Valenzelektronen. Es ist somit ein 18-Elektronen-Komplex ( $6 + 6 + 6$ ). Kobaltocen  $\text{CoCp}_2$  mit einem  $\text{Co}^{2+}$ -Ion (7 Valenzelektronen) weist hingegen eine 19-Elektronenkonfiguration auf ( $7 + 6 + 6$ ). Entsprechend lässt sich ein Elektron aus Kobaltocen leicht entfernen. Kobaltocen wird sehr leicht zum Kobaltocenium  $\text{CoCp}_2^+$  oxidiert und wirkt als starkes Reduktionsmittel, unter Standardbedingungen um 1.33 V stärker als Ferrocen.

5.



6.  $\text{Ti}^{4+}$  besitzt keine Elektronen im 3d-Niveau, bei  $\text{Cu}^+$  und  $\text{Zn}^{2+}$  ist das 3d-Niveau voll besetzt. Daher sind die für die Färbung verantwortlichen Elektronenübergänge zwischen  $t_{2g}$  und  $e_g$ -Orbitalen nicht möglich.