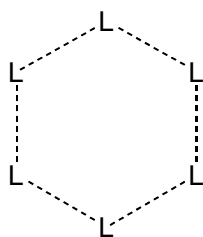
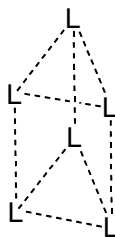


## Übung 13 (Komplexe)

1. Prinzipiell liessen sich sechs Liganden (L) in einem Metallkomplex  $ML_6$  nicht nur oktaedrisch sondern auch planar-hexagonal oder trigonal-prismatisch um das Metallzentrum anordnen. Für den kationischen Komplex  $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$  existieren zwei und nur zwei Isomere – eine purpurrote und eine grüne Form. Zeigen Sie, dass diese Tatsache mit der planar-hexagonalen oder trigonal-prismatischen Geometrie nicht vereinbar ist.

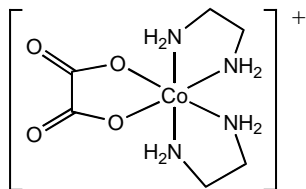


hexagonale Geometrie

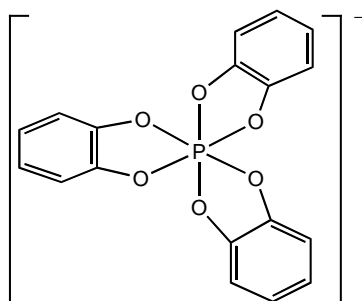


trigonal-prismatische Geometrie

2. Die zwei Ionen **A** und **B** weisen eine oktaedrische Geometrie an den Zentralatomen Co bzw. P auf.
- a) Sind diese Ionen chiral? Erläutern Sie Ihre Antwort.
- b) **A** und **B**, ein Kation und ein Anion, können ein Salz der Zusammensetzung **AB** bilden. Wieviele solche Salze gibt es und wie verhalten sie sich stereochemisch zueinander?



**A**



**B**

3. Gewisse Ni-Komplexe des Typs  $[NiX_2(PR_3)_2]$ , d.h. Komplexe welche formal aus einem  $Ni^{2+}$ -Ion, zwei Halogenidliganden  $X^-$  und zwei neutralen einzähnigen Phosphinen (Phosphor als Donoratom, R=Alkyl- oder Arylgruppe) bestehen, existieren in zwei Formen. Die rotfarbige Form ist diamagnetisch, d.h sie enthält keine ungepaarte Elektronen. Die grün-blaue Form weist dagegen zwei ungepaarte Elektronen auf und ist deshalb paramagnetisch. Machen Sie Aussagen über die Struktur/Geometrie der zwei Isomeren unter Berücksichtigung ihres magnetischen Verhaltens (vgl. MM 30.5).

4. a) Was haben die Carbonylkomplexe  $\text{W}(\text{CO})_6$ ,  $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$  und  $[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$  bezüglich Elektronenkonfiguration gemeinsam? ( $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$  und  $[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$  sind als anionische Komponente in bestimmten Salzen als Substanz isolierbar,  $\text{W}(\text{CO})_6$  ist ein kristalliner farbloser Feststoff).
- b)  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  (Sdp.:  $43^\circ\text{C}$ ) und  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (Sdp.:  $103^\circ\text{C}$ ) sind bekannte, bei Raumtemperatur flüssige Carbonylkomplexe.  $\text{Ni}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})_6$  und  $\text{Fe}(\text{CO})_6$  sind dagegen unbekannt. Warum?
- c) Metallocene, auch Sandwich-Komplexe genannt, bestehen formal aus einem  $\text{M}^{z+}$ -Ion und zwei Cyclopentadienylliganden,  $\text{Cp}^-$  ( $\text{C}_5\text{H}_5^-$ ). Letztere verhalten sich jeweils als 6-Elektronendonoren. Die Standardreduktionspotenziale der Paare Ferrocenium / Ferrocen und Kobaltocenium/Kobaltocen sind  $E^0([\text{FeCp}_2]^+ / \text{FeCp}_2) = +0.40 \text{ V}$  bzw.  $E^0([\text{CoCp}_2]^+ / \text{CoCp}_2) = -0.93 \text{ V}$ , bezogen auf die Standard-Wasserstoffelektrode. Geben Sie an, welcher der zwei Komplexe, Ferrocen oder Kobaltocen, das stärkere Reduktionsmittel ist und erklären Sie qualitativ dieses stark unterschiedliche Redoxverhalten.
5. Schreiben Sie die Besetzung der  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Orbitale für folgende oktaedrischen Komplexe auf:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  (low-spin);  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (high-spin);  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ;  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
6. Warum sind die hydratisierten Ionen  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Cu}^+$  und  $\text{Zn}^{2+}$  farblos?