

Stichpunkte zur Lösung zum Übungsblatt 5

Zu 1)

Ni(II)-Komplex: d^8 , tetraedrisches Feld, weil Schwachfeldligand vorliegt. Zwei ungepaarte Elektronen, daher paramagnetisch. Außerdem liefert Ni(II) einen nur kleinen g_M -Beitrag, also ist die Feldaufspaltung aus zwei Gründen gering. Für Pd(II) liegt der d^8 -Sonderfall vor, großer g_M -Wert, Einfluss des Schwachfeldliganden ist jetzt unbedeutend für Feldaufspaltung, daher resultiert quadratisch planare Struktur, wobei im starken Feld die höchstliegenden antibindenden Zustände unbesetzt bleiben.

Orbitalskizze für Ni(II): e^4, t_2^4 ;

Orbitalskizze für Pd(II): $(d_{yz}, d_{xz})^4, (d_{z^2})^2, (d_{xy})^2, (d_{x^2-y^2})^0$.

Zu 2) Vergleichen Sie hierzu die Antwort der Aufgabe 2 der 3. Klausur (im Kopf des Vorlesungsskriptes zu finden).

Zu 3)

Der Komplex ist quadratisch planar gebaut. Sie können drei Isomere formulieren:

Fixieren Sie z.B. den Bromidoliganden in einer Position, so können sie *trans*-ständig zum Br^- jeweils NO_2^- , NH_3 oder py formulieren.

Zu 4)

$[Cu(CN)_4]^{3-}$: d^{10} , tetraedrisch, sp^3 -Hybridisierung nur noch möglich;

$[Pd(NH_3)_4]^{2+}$: d^8 , quadratisch planar; sp^2d -Valenzhybridisierung möglich;

$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$: d^{10} , tetraedrisch, sp^3 -Hybridisierung, s.o.

$[AuCl_4]^-$: d^8 , quadratisch planar, s.o.

$[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$: d^8 , quadratisch planar; Phosphanliganden (PR_3) sind eher als Starkfeldliganden einzuordnen; in diesem Fall liefert allerdings das Metallion den entscheidenden Beitrag zur hohen Feldaufspaltung!

Zu 5)

Quadratisch pyramidal und trigonal-bipyramidal;

$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$: beide Formen sind bekannt; abhängig u.a. vom Gegenion, s. Vorlesungsskript: z.B. $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5]$. Generell sind die beiden Geometrien leicht ineinander überführbar, da häufig nur geringer Energieunterschied vorliegt („Pseudorotation“).

$[\text{Ni}(\text{CN})_6]^{4-}$: Wenn wir die Valenzelektronen zusammenzählen, erhalten wir 20 VE. Somit müssen im MO-Schema des oktaedrischen Komplexes zwangsläufig antibindende Molekülorbitale besetzt werden: ungünstig; u.a. 18-Elektronenregel verletzt.

(Beachten Sie aber hingegen, dass der Komplex $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ bekannt ist - es gibt eben auch Ausnahmen von der Regel).

Ungünstig sind beim $[\text{Ni}(\text{CN})_6]^{4-}$ auch die elektrostatischen Verhältnisse.