

## 2. Klausur zur Vorlesung Koordinationschemie, SS 2010

4. Oktober 2010, 14:00–15:00 Uhr

### Stichpunkte zu den Lösungen

- (a)** Wegen des hohen Metallbeitrags ( $g_M$ ) am 10 Dq-Wert sind beide  $d^8$ -Pt<sup>II</sup>-Komplexe quadratisch-planar und low-spin. **(b)** Ammintrichloridoplatinat(II) bildet nur *ein* Isomer, während *cis*- und *trans*-Dibromido-bis(pyridin)-platin(II) möglich ist. **(c)**  $[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]^-$  ist Zwischenstufe bei der Synthese von *Cisplatin*. Dieser Wirkstoff lässt sich nicht aus dem Tetramminplatin(II)-Ion als Startkomplex synthetisieren, da Amminliganden einen kleineren *trans*-Effekt als Chlorido-Liganden aufweisen, so dass *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$  erhalten würde.
- (a)** Wässrige Lösungen von  $\text{Al}^{3+}$ -,  $\text{Fe}^{3+}$ - bzw.  $\text{Cu}^{2+}$ -Salzen bilden zunächst Hydroxid-Niederschläge, die sich für Al und Cu wieder auflösen.  $\text{Al}^{\text{III}}$  bildet als Hauptgruppenelement keinen Amminkomplex (LFSE = 0), sondern  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ , Tetrahydroxidoaluminat(III).  $\text{Cu}^{\text{II}}$  bildet stabile Amminkomplexe, vor allem  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , das Tetrammindiaquakupfer(II)-Ion. Ein Hexammin-Komplex ist wegen der Jahn-Teller-Verzerrung wenig stabil. **(b)** Aluminium(III)-Komplexe mit „einfachen“ Liganden sind nicht farbig, da keine d-Elektronen vorhanden sind, die im Ligandenfeld angeregt werden könnten. Die Farbe von  $[\text{Al}(\text{quin})_3]$  beruht auf CT-Übergängen.
- (a)** Die spin-only-Formel zeigt die Elektronenstruktur: (a, b)  $\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$  und  $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$  (jeweils low-spin; maximale LFSE im Oktaeder); (c)  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{F}_6]^{3-}$  (high-spin); (d)  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (low-spin). **(b)** Aqualiganden sind keine Starkfeldliganden, dennoch reicht hier der  $g_M$ -Wert des  $\text{Co}^{\text{III}}$  für die *ls*-Konfiguration aus: Diamagnetismus. Der Beitrag des Fluoridoliganden ist zu gering, um in diesem Fall eine *ls*-Konfiguration zu erreichen: Paramagnetismus.
- (a)**  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , das Hexaaquamangan(II)-Ion;  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , das Hexaaquacobalt(II)-Ion. Die aufgrund der hohen Lewis-Acidität des Zentralatoms stärkere Brønsted-Säure  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  ( $pK_s$  ca. 2) liegt nur in stark saurer Lösung vor. Bei  $\text{pH} > 2$  bilden sich konjugierte Basen, die unter Polykondensation mehrkernige Spezies bilden. **(b)** Für zentrosymmetrische *hs*- $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Zentren verbieten Spin- und Laporte-Verbot Kristallfeldübergänge. Für  $\text{Co}^{\text{II}}$  ist die Anregung Laporte-verboden, aber spinerlaubt. **(c)** Die elektronische Anregung ist im nicht-zentrosymmetrischen tetraedrischen  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexes Laporte- und spinerlaubt.