

Beispiel 1 Metalle und Elektronen

Bei der Besetzung von Atomorbitalen werden die Elektronen ausgehend vom energetisch am tiefsten liegenden Atomorbital in Richtung ansteigender Energie mit den Elektronen besetzt. Zu beachten sind hierbei das Pauli-Prinzip sowie die Hundsche Regel. Es gibt jedoch einige Ausnahmen, bei denen diese Regeln nicht immer eingehalten werden.

a) *Nennen Sie zwei Beispiele für Elemente, bei denen sich die Elektronenbesetzung im elektronischen Grundzustand von der zu erwartenden, regelmäßigen Besetzung unterscheidet und geben Sie die zu erwartende und die beobachtete Elektronenkonfiguration an! (Verwenden Sie die für abgeschlossene Elektronenschalen die Kurzschreibweise, d. h. anstelle von z. B. $1s^2$ [He] oder von $1s^2 2s^2 2p^6$ [Ne]).*

Ursache für die Abweichung von der zu erwartenden Regel-Besetzung ist die Stabilität bestimmter Elektronenkonfigurationen.

b) *Welche Elektronenkonfigurationen sind energetisch besonders günstig?*

Derartige bevorzugte Elektronenkonfigurationen haben auch einen entscheidenden Einfluss darauf, welche Elektronenkonfigurationen Metallkationen aufweisen.

c) *Geben Sie die Elektronenkonfigurationen für folgende Metallkationen an! (Verwenden Sie auch hier die Kurzschreibweise für abgeschlossene Elektronenschalen.)*

i) Fe^{3+} ii) Mn^{3+} iii) Pd^{4+} iv) Cr^{3+} v) Fe^{2+} vi) Pb^{2+} vii) Au^{3+} viii) Co^{2+} ix) Cu^+ x) Ti^{2+}

Isolierte Metallkationen, wie sie in Aufgabenteil c) aufgeführt sind, existieren nur formal. In der Realität, z. B. in Festkörpern oder in Komplex-Verbindungen, weisen sie immer eine Koordinationssphäre auf und sind von anderen Teilchen in regelmäßigen Koordinationspolyedern umgeben. Häufig anzutreffende Koordinationszahlen sind vier und sechs.

d) *Zeichnen Sie räumliche Darstellungen der Polyeder für die Koordinationszahl vier und sechs. (Sechseck und trigonales Prisma müssen nicht berücksichtigt werden.)*

e) *Zeichnen Sie alle theoretisch möglichen Stereoisomere für die Komplexverbindungen MX_2Y_2 , MX_4Y_2 und MX_3Y_3 und benennen Sie diese mit den üblichen Bezeichnungen! (M: zentrales Teilchen; X und Y: einzähnige Liganden).*

Entartete Systeme (d. h. Systeme, in denen verschiedene energiegeliche Zustände vorliegen) versuchen die Entartung aufzuheben und in einen weniger entarteten Zustand überzugehen. Auch die entarteten d-Energieniveaus von isolierten Metallkationen spalten, sobald sie in ein Ligandenfeld kommen, in tiefer und höher liegende Niveaus auf.

f) *Beschreiben Sie die Aufspaltung der d-Elektronenenergieniveaus in einem oktaedrischen Ligandenfeld! Geben Sie an, wie die unterschiedlichen d-Orbitale davon betroffen sind. Stellen Sie den Sachverhalt auch möglichst genau in einem Energieschema dar.*

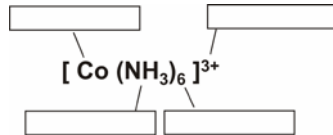
g) *Bei welchen d-Elektronenkonfigurationen können im Oktaederfeld high- und low-spin-Konfigurationen auftreten?*

h) *Geben Sie für die Kationen des Aufgabenteils c) an, wie viele ungepaarte d-Elektronen bei einem high- bzw. low-spin-Zustand in einem oktaedrischen Ligandenfeld vorliegen.*

Beispiel 2 Komplexe, Liganden und trans-Effekt

A

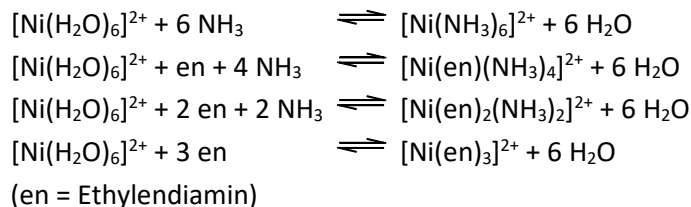
- a) Was versteht man in der Chemie unter einem „Komplex“? Ergänzen Sie auf Ihrem Antwortblatt die fehlenden Begriffe!



Die Stabilität von Komplexen ist sehr unterschiedlich. Besonders stabile Koordinationsverbindungen entstehen, wenn mehrzählige Liganden an ein Metall-Kation koordinieren.

- b) Zeichnen Sie für die folgenden Liganden eine (räumliche) Darstellung des zu erwartenden Metall-Komplexes (Me: Metall), die die Koordination verdeutlicht. (Bei der Möglichkeit mehrere Liganden zu koordinieren, muss nur ein Ligand berücksichtigt werden! Bei Isomeren reicht die Darstellung eines Isomers!)
- Ethylendiamin (1,2-Diaminoethan), $C_2H_8N_2$
 - Oxalat-Dianion, $C_2O_4^{2-}$
 - Ethylendiammintetracetat-Tetraanion, $C_{10}H_{12}N_2O_8^{4-}$
 - 18-Krone-6, $C_{12}H_{24}O_6$

Folgende Ligandenaustausch-Reaktionen eines Hexaaquanickel(II)-Komplexes sind gegeben:



- c) Welcher wasserfreie Komplex sollte die kleinste, welcher die größte Komplexstabilität aufweisen? Begründen Sie Ihre Antwort!

B

Viele schwerlösliche Salze lassen sich durch Bildung von Ammin-Komplexen in Lösung bringen. Ein solches Beispiel ist Nickelhydroxid, das sich zwar nicht im Überschuss von Natronlauge, jedoch in stark ammoniakalischer Lösung als $[Ni(NH_3)_6]^{+2}$ lösen lässt.

- d) Berechnen Sie die Mindest-Konzentration an freiem NH_3 in mol/L, die für die Herstellung einer Lösung von $c([Ni(NH_3)_6]^{+2}) = 0,1 \text{ mol/L}$ benötigt wird.

$$K_L(Ni(OH)_2) = 3,2 \cdot 10^{-17}, K_D([Ni(NH_3)_6]^{+2}) = 10^{-8,7} \text{ (Komplexdissoziationskonstante)}$$

C

Salz X enthält einen Hexaaquakomplex und ein Metall in der Oxidationsstufe +III. In wässriger Lösung reagiert es sauer. Das wasserfreie Salz kann sublimiert werden, während das wasserhaltige Salz beim Erwärmen in ein festes und zwei gasförmige Produkte zerfällt.

Werden die beiden gasförmigen Produkte durch zwei gefüllte U-Rohre (Rohr 1 mit wasserfreiem Calciumchlorid, Rohr 2 mit gekörntem Natriumhydroxid) geleitet, lassen sie sich absorbieren.

Eine Portion von 830 mg des wasserhaltigen Salzes wird unter Erwärmung zersetzt. Die Massezunahme des Calciumchlorid-Rohres beträgt 281 mg, die des Natriumhydroxid-Rohres 376 mg.

e) *Bestimmen Sie X!*

Beispiel 4 Isomerie von Komplexverbindungen

Komplexverbindungen können verschiedene Arten von Isomerie aufweisen. Eine wichtige ist die geometrische Isomerie (Stereoisomerie), bei der die gleichen Liganden im Komplex unterschiedlich um das Zentrum angeordnet sind. Entscheidend sind hierbei die Koordinationszahl des Zentrums sowie die Liganden selbst.

a) *Zeichnen Sie jeweils alle möglichen Stereoisomere für die jeweiligen Komplexe in die Koordinationspolyeder! Verwenden Sie für identische Liganden jeweils gleiche Symbole (s. Beispiele im Antwortbogen!). Sollten Enantiomere möglich sein, soll nur eines davon gezeichnet werden!*

quadratisch-planarer Komplex mit ● ○ ✕ ▲ (4 verschiedene Liganden):

quadratisch-planarer Komplex mit 2 x ●, 2 x ○ (jeweils 2 identische Liganden):

quadratisch-planarer Komplex mit 2 x ●, 1 x  (2 identische Liganden, 1 Chelat-Ligand):


Beispielaufgaben IChO 2. Runde 2019 – Koordinationschemie

oktaedrischer Komplex mit 4 x ●, 2 x ○ (4 identische und 2 identische Liganden):

oktaedrischer Komplex mit 3 x ●, 3 x ○ (jeweils 3 identische Liganden):

oktaedrischer Komplex mit 2 x ●, 2 x ○, 2 x ✕ (jeweils 2 identische Liganden):

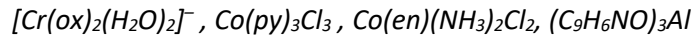
oktaedrischer Komplex mit 2 x ●, 2 x ○, 1 x  (jeweils 2 identische Liganden, 1 Chelat-Ligand):

oktaedrischer Komplex mit 2 x ●, 2 x  (2 identische Liganden, 2 identische Chelat-Liganden):

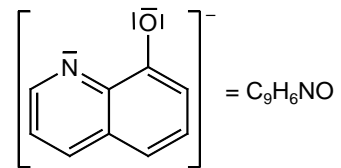
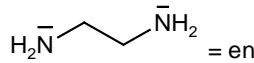
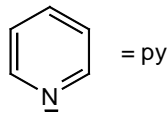
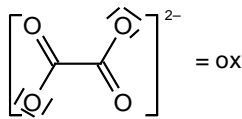
oktaedrischer Komplex mit 3 x  (3 identischen Chelat-Liganden):

Beispielaufgaben IChO 2. Runde 2019 – Koordinationschemie

- b) Wie viele Stereoisomere sind für folgende Komplexverbindungen jeweils zu erwarten? Vervollständigen Sie die Tabelle im Antwortbogen!



Komplexverbindung	Anzahl Stereoisomere	Anzahl Enantiomerenpaare darunter
$[Cr(ox)_2(H_2O)_2]^-$		
$Co(py)_3Cl_3$		
$Co(en)(NH_3)_2Cl_2$		
$(C_9H_6NO)_3Al$		



Beispiel 5 Ligandenfeldtheorie und Magnetismus

Nach der Ligandenfeldtheorie kommt es bei der Bildung von Komplexen zu einer Aufspaltung der d-Orbitale. Die Art der Liganden und der Metallzentren entscheiden darüber, ob high- oder low-spin Komplexe gebildet werden.

- a) Für welche d-Elektronenkonfigurationen können in einem oktaedrischen Ligandenfeld "high-spin" oder "low-spin"-Komplexe auftreten? Begründen Sie Ihre Aussage kurz!
- b) Ergänzen Sie (auf dem Antwortblatt) die d-Elektronen in den vorgegebenen Orbitalschemata und entscheiden Sie, welches magnetische Verhalten (para- oder diamagnetisch) für die jeweilige Komplexverbindung theoretisch zu erwarten ist.