

Lösung Beispiel 1 Metalle und Elektronen

a) Zwei Beispiele aus der folgenden Aufzählung:

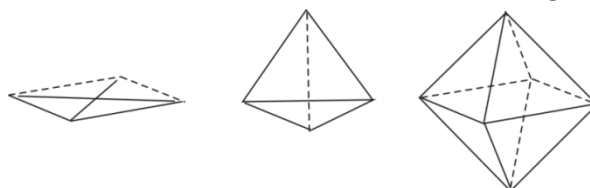
| | Erwartet | Beobachtet | | Erwartet | Beobachtet |
|----|-------------------------------------|---|----|--|---|
| Cr | [Ar]3d ⁴ 4s ² | [Ar]3d ⁵ 4s ¹ | Gd | [Xe]4f ⁸ 6s ² | [Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ² |
| Cu | [Ar]3d ⁹ 4s ² | [Ar]3d ¹⁰ 4s ¹ | Pt | [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁸ 6s ² | [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹ |
| Nb | [Kr]4d ³ 5s ² | [Kr]4d ⁴ 5s ¹ | Au | [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ² | [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹ |
| Mo | [Kr]4d ⁴ 5s ² | [Kr]4d ⁵ 5s ¹ | Ac | [Rn]5f ¹ 7s ² | [Rn]6d ¹ 7s ² |
| Ru | [Kr]4d ⁶ 5s ² | [Kr]4d ⁷ 5s ¹ | Th | [Rn]5f ² 7s ² | [Rn]6d ² 7s ² |
| Rh | [Kr]4d ⁷ 5s ² | [Kr]4d ⁸ 5s ¹ | Pa | [Rn]5f ³ 7s ² | [Rn]5f ³ 6d ¹ 7s ² |
| Pd | [Kr]4d ⁸ 5s ² | [Kr]4d ¹⁰ | U | [Rn]5f ⁴ 7s ² | [Rn]5f ³ 6d ¹ 7s ² |
| Ag | [Kr]4d ⁹ 5s ² | [Kr]4d ¹⁰ 5s ¹ | Np | [Rn]5f ⁵ 7s ² | [Rn]5f ⁴ 6d ¹ 7s ² |
| La | [Xe]4f ¹ 6s ² | [Xe]5d ¹ 6s ² | Cm | [Rn]5f ⁸ 7s ² | [Rn]5f ⁷ 6d ¹ 7s ² |
| Ce | [Xe]4f ² 6s ² | [Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ² | | | |

b) Besonders stabil sind vollbesetzte (Edelgaskonfiguration, d¹⁰, f¹⁴, aber auch s², p⁶) sowie halbbesetzte Elektronenschalen (d⁵, f⁷, aber auch p³)

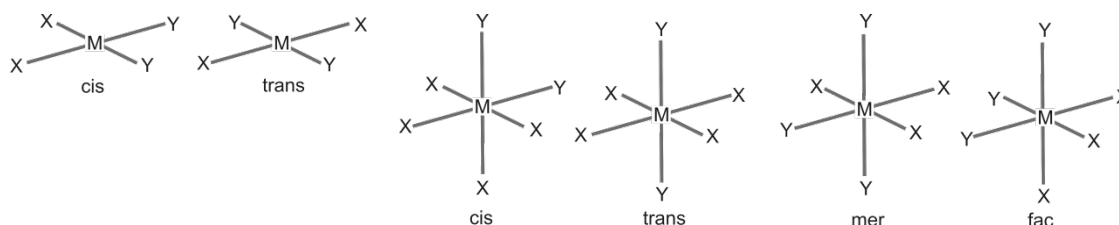
c) i) Fe³⁺: [Ar]3d⁵ ii) Mn³⁺: [Ar]3d⁴ iii) Pd⁴⁺: [Ar]4d⁶ iv) Cr³⁺: [Ar]3d³ v) Fe²⁺: [Ar]3d⁶

vi) Pb²⁺: [Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s² vii) Au³⁺: [Xe]4f¹⁴5d⁸ viii) Co²⁺: [Ar]3d⁷ ix) Cu⁺: [Ar]3d¹⁰ x) Ti²⁺: [Ar]3d²

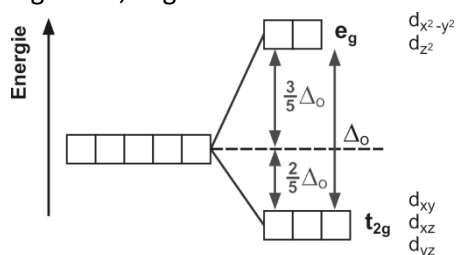
d) Anmerkung: Möglich sind für Koordinationszahl 4 eine quadratisch-planare Anordnung oder ein Tetraeder. Bei Koordinationszahl 6 ist eine oktaedrische Anordnung bevorzugt.



e)



f) Die entarteten d-Orbitale spalten in einem oktaedrischen Ligandenfeld in drei tiefer liegende und zwei höhere liegende Energieniveaus auf. Dabei wird die Energie der zwischen den Koordinatenachsen liegenden d-Orbitale (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) abgesenkt, die der auf den Achsen liegenden d-Orbitale (d_{x²-y²}, d_{z²}), aufgrund der stärkeren Wechselwirkung mit den Elektronen der Liganden, angehoben.



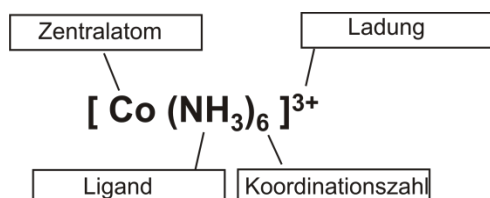
g) d⁴ bis d⁷

h)

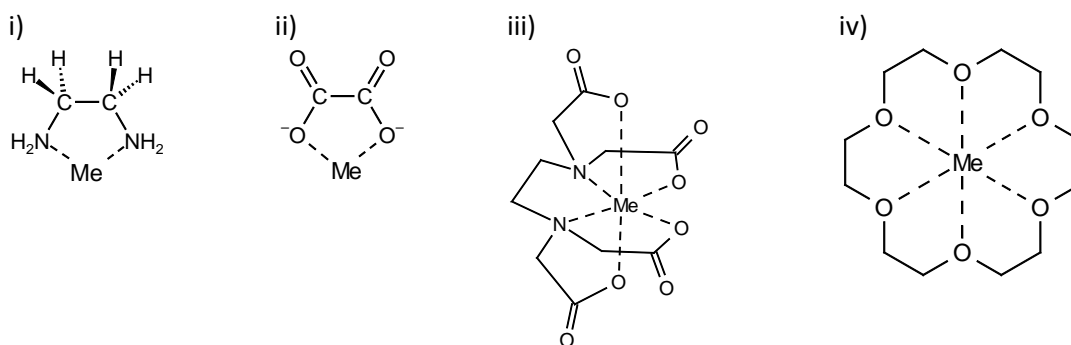
| | Fe ³⁺ | Mn ³⁺ | Pd ⁴⁺ | Cr ³⁺ | Fe ²⁺ | Pb ²⁺ | Au ³⁺ | Co ²⁺ | Cu ⁺ | Ti ²⁺ |
|-----------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|
| high-spin | 5 | 4 | 4 | 3 | 4 | 0 | 2 | 3 | 0 | 2 |
| low-spin | 1 | 2 | 0 | 3 | 0 | 0 | 2 | 1 | 0 | 2 |

Lösung Beispiel 2 Komplexe, Liganden und trans-Effekt

a)

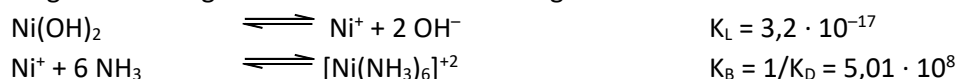


b)

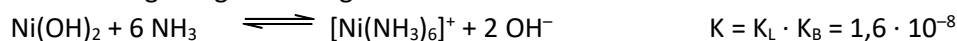


c) Die Entropiezunahme ist bei der Bildung des Trien-Komplexes am größten, bei der Bildung des Hexaammin-Komplexes ist sie unverändert. Daher sollte der Trienkomplex ($[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$) am stabilsten, der Hexaammin-Komplex ($[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$) am wenigsten stabil sein (thermodynamischer Chelat-Effekt).

d) Folgende Gleichgewichte sind zu berücksichtigen



Als Gesamtgleichgewicht ergibt sich:

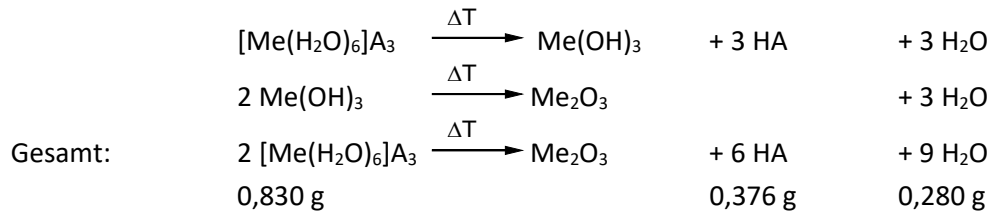


Zur Bildung von $c([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = 0,1 \text{ mol/L}$ müssen $0,1 \text{ mol Ni}(\text{OH})_2$ in Lösung gehen, damit ist $c(\text{OH}^-) = 0,2 \text{ mol/L}$

$$\frac{c([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-)}{c^6(\text{NH}_3)} = 1,6 \cdot 10^{-8} \Rightarrow \frac{0,1 \cdot 0,2^2}{c^6(\text{NH}_3)} = 1,6 \cdot 10^{-8}$$

$$\Rightarrow c(\text{NH}_3) = 7,9 \text{ mol/L}$$

e) Der Hinweis, dass das wasserfreie Salz sublimiert und das wasserhaltige zersetzt wird, sowie die saure Reaktion der wässrigen Lösung deuten auf ein hydratisiertes Metallkation hin. In Frage kommen z. B. Eisen(III)-chlorid oder Aluminium(III)-chlorid. Beide sublimieren aus der wasserfreien Verbindung als Dimere, die wasserhaltigen Verbindungen lassen sich aber nicht ohne Zersetzung entwässern.



$$0,280 \text{ g H}_2\text{O} \triangleq 0,0155 \text{ mol}$$

$$0,0155 \text{ mol} \cdot 6/9 = 0,0103 \text{ mol} \triangleq 0,376 \text{ g HA}$$

$$\Rightarrow M(\text{HA}) = \frac{0,376 \text{ g}}{0,0103 \text{ mol}} = 36,50 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow M(\text{A}) = 35,5 \Rightarrow \text{A} = \text{Cl}$$

$$0,830 \text{ g} \triangleq 0,0155 \text{ mol} \cdot 2/9 = 0,00344 \text{ mol}$$

$$M([\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3) = \frac{0,830 \text{ g}}{0,00344 \text{ mol}} = 241,28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

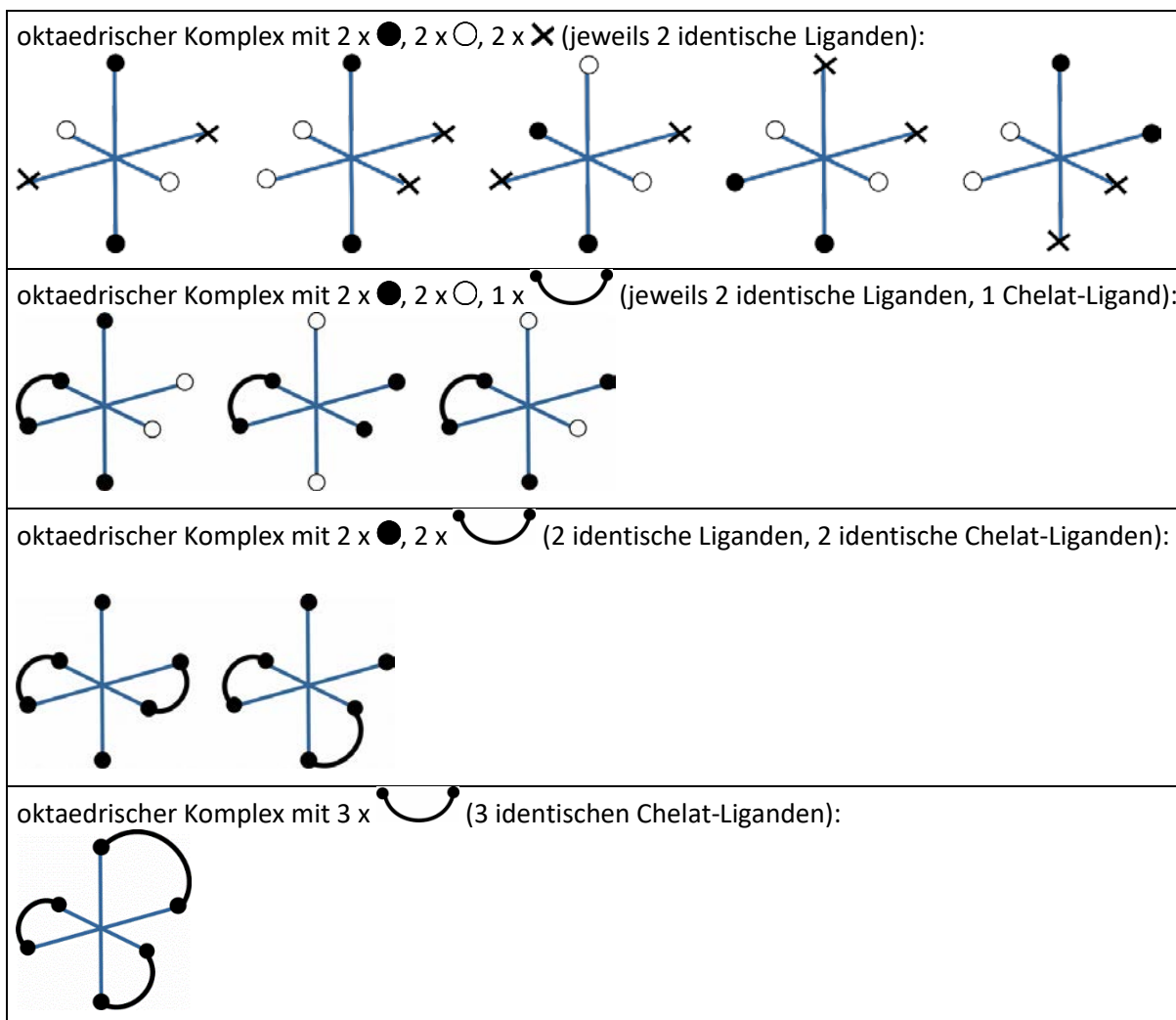
$$\Rightarrow M(\text{Me}) = 26,93 \text{ g/mol} \Rightarrow \text{Me} = \text{Al}$$

Formel des Salzes: $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$

Lösung Beispiel 4 Isomerie von Komplexverbindungen

a)

| |
|---|
| 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): |
| |
| oktaedrischer Komplex mit 4 x ●, 2 x ○ (4 identische und 2 identische Liganden): |
| |
| Anmerkung: Eine Verbrückung von gegenüberstehenden Positionen ist mit dem recht kleinen en-Chelat-Liganden nicht möglich. |
| oktaedrischer Komplex mit 3 x ●, 3 x ○ (jeweils 3 identische Liganden): |
| |



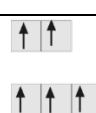
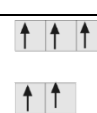
b) Stereoisomere

| Komplexverbindung | Anzahl Stereoisomere | Anzahl Enantiomerenpaare darunter |
|--|----------------------|-----------------------------------|
| $[\text{Cr}(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ | 3 | 1 |
| $\text{Co}(\text{py})_3\text{Cl}_3$ | 2 | 0 |
| $\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ | 4 | 1 |
| $(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3\text{Al}$ | 4 | 2 |

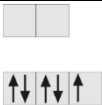
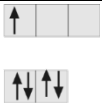
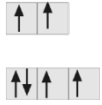
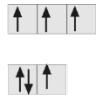
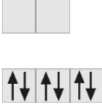
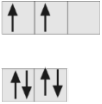
Lösung Beispiel 5 Ligandenfeldtheorie und Magnetismus

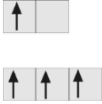
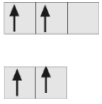

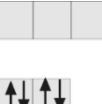
a) High- und low-spin-Komplexe können für d^4 bis d^7 -Elektronenkonfigurationen auftreten, da nur bei diesen eine unterschiedliche Besetzung der Orbitale möglich ist.

b)

| Fe^{3+} | Oktaderfeld | Tetraederfeld |
|------------------|---|---|
| high-spin |  |  |

Beispielaufgaben IChO 2. Runde 2019 – Koordinationschemie – Lösungen

| | | |
|------------------------|---|---|
| magnetisches Verhalten | paramagnetisch | paramagnetisch |
| low-spin |  |  |
| magnetisches Verhalten | paramagnetisch | paramagnetisch |
| Co³⁺ | Oktaderfeld | Tetraederfeld |
| high-spin |  |  |
| magnetisches Verhalten | paramagnetisch | paramagnetisch |
| low-spin |  |  |
| magnetisches Verhalten | diamagnetisch | paramagnetisch |

| | | |
|------------------------|---|---|
| Mn³⁺ | Oktaderfeld | Tetraederfeld |
| high-spin |  |  |
| magnetisches Verhalten | paramagnetisch | paramagnetisch |
| low-spin |  |  |
| magnetisches Verhalten | paramagnetisch | diamagnetisch |