

Anorganische Chemie II

B. Sc. Chemieingenieurwesen

25. September 2017

Prof. Dr. T. Jüstel

Name: _____

Matrikelnummer: _____

Geburtsdatum: _____

Denken Sie an eine korrekte Angabe des Lösungsweges und der Endergebnisse. Versehen Sie alle Größen mit IUPAC Einheiten. Bei Grafiken sind die Achsen ordnungsgemäß zu beschriften. Richten Sie alle Reaktionsgleichungen vollständig mit ganzzahligen Koeffizienten ein.

Dauer der Prüfung: 180 Minuten

Hilfsmittel: Periodensystem, Taschenrechner, mathematische Formelsammlung

Punkteverteilung

Aufgabe 1: 10 Punkte
Aufgabe 2: 10 Punkte
Aufgabe 3: 10 Punkte
Aufgabe 4: 10 Punkte
Aufgabe 5: 10 Punkte
Aufgabe 6: 10 Punkte
Aufgabe 7: 10 Punkte
Aufgabe 8: 10 Punkte
Aufgabe 9: 10 Punkte
Aufgabe 10: 10 Punkte

Notenskala

1,0	95 – 100 Punkte
1,3	90 – 94 Punkte
1,7	85 – 89 Punkte
2,0	80 – 84 Punkte
2,3	75 – 79 Punkte
2,7	70 – 74 Punkte
3,0	65 – 69 Punkte
3,3	60 – 64 Punkte
3,7	55 – 59 Punkte
4,0	50 – 54 Punkte
5,0	0 – 49 Punkte

Viel Erfolg!

Aufgabe 1

(10 Punkte)

Optische Eigenschaften von Koordinationsverbindungen

- a) Erklären Sie die Ursache der Farbigkeit des oktaedrischen Komplexes $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, der bei 500 nm ein Absorptionsmaximum aufweist, anhand der Kristallfeldtheorie! (3 Punkte)
- b) Die Farbe von Amminkomplexen ist gegenüber der der entsprechenden Aquakomplexe zum kurzwelligen Teil des Spektrums verschoben. Erläutern Sie diesen Befund anhand der Kristallfeldtheorie! (3 Punkte)
- c) Das Absorptionsmaximum im UV/VIS-Absorptionsspektrum des Komplexes $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ wird bei 807 nm beobachtet. Begründen Sie, warum hier die Kristallfeldaufspaltung kleiner als in dem oben erwähnten Aquakomplex des dreiwertigen Titans ist! (2 Punkte)
- d) Erklären Sie den Begriff der spektrochemischen Reihe an Hand der Ligandenfeldtheorie! (2 Punkte)

Aufgabe 2**(10 Punkte)****Magnetische Eigenschaften von Koordinationsverbindungen**

a) Was versteht man unter magnetisch normalen und anomalen Komplexe? Erläutern Sie an Hand eines selbst gewählten Beispiels! (2 Punkte)

b) Der sogenannte spin-only Wert für das magnetische Moment von Ionen oder Molekülen mit n ungepaarten Elektronen lässt sich gemäß $\mu_{\text{ber.}} = [(n(n+2))^{1/2}] \mu_{\text{B}}$ berechnen! Füllen Sie die folgende Tabelle dementsprechend aus (je 0.2 Punkte)

Elektronen-konfiguration	Anzahl der ungepaarten Elektronen n	$\mu_{\text{ber.}} [\mu_{\text{B}}]$ „high-spin“ Ion	Beispiel für ein Ion der 3d-Übergangsmetallreihe
[Ar]3d ¹			
[Ar]3d ²			
[Ar]3d ³			
[Ar]3d ⁴			
[Ar]3d ⁵			
[Ar]3d ⁶			
[Ar]3d ⁷			
[Ar]3d ⁸			
[Ar]3d ⁹			
[Ar]3d ¹⁰			

c) Welchen spin-only Wert erwarten Sie für die Komplexe $[\text{Co}(\text{acac})_3]^0$ und $[\text{CoF}_6]^{3-}$ mit $\text{acac} = \text{acetylacetonat}$! (2 Punkte)

Aufgabe 3

(10 Punkte)

Kinetische Stabilität von Koordinationsverbindungen

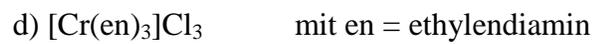
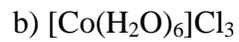
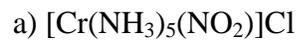
- a) Erläutern Sie das Begriffspaar kinetisch labil und kinetisch inert am Beispiel der Ligandenaustauschreaktion an einem $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ bzw. an einem $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Komplex! (3 Punkte)
- b) Die meisten Co^{3+} -Komplexe sind kinetisch stabil. Welche Komplexstruktur, welche Magnetismus und welche Hybridisierung erwarten Sie? (3 Punkte)
- c) Erläutern Sie, warum Übergangsmetallkationen der 4d- und 5d-Serie gewöhnlich kinetisch inerte Komplexe bilden? (4 Punkte)

Aufgabe 4

(10 Punkte)

Isomerie von Koordinationsverbindungen

Zeichnen Sie jeweils alle denkbaren Isomere der folgenden Komplexe! (je 2 Punkte)



Aufgabe 5

(10 Punkte)

Kristallfeldaufspaltung

Geben Sie mit Hilfe qualitativer Termschemata an, wie die fünf d-Orbitale von V^{3+} in folgenden (theoretischen) Kristallfeldern aufspalten! (je 2 Punkte)

- a) sphärisch (kugelförmig)
- b) tetraedrisch
- c) quadratisch-planar
- d) kubisch
- e) oktaedrisch

Aufgabe 6

(10 Punkte)

Thermodynamische Stabilität von Koordinationsverbindungen

a) Erläutern Sie das Begriffspaar thermodynamisch stabil und thermodynamisch instabil an Hand der Komplexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ und $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$! (3 Punkte)

b) Entscheiden Sie, ob für die folgenden Komplexe die 18-Elektronenregel erfüllt ist! (5 Punkte)



c) $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ und $[\text{Co}(\text{CO})_4]$ sind thermodynamisch instabil, allerdings sind die entsprechenden Monoanionen recht stabil. Erklären Sie diesen Befund an Hand der 18-Elektronenregel! (2 Punkte)

Aufgabe 7**(10 Punkte)****Struktur, Elektronenkonfiguration und Magnetismus von Übergangsmetallkomplexen**

Ergänzen Sie folgende Tabelle! (je 0.5 Punkte)

Komplex	Struktur	Low-spin oder high-spin?	18-Elektronenregel erfüllt?	Dia- oder paramagnetisch?
$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$				
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$				
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$				
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$				
$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$				

Aufgabe 8

(10 Punkte)

Komplexbildungsreaktionen

Formulieren Sie folgende Komplexbildungsreaktionen und zeichnen Sie auch die Struktur des gebildeten Komplexes! (je 2 Punkte)

- a) Elementares Silber mit Thiocyanat unter Sauerstoffeinwirkung
- b) Auflösen von Kupfer(II)-chlorid in konz. Ammoniaklösung
- c) Kaliumfluorid mit Antimonpentafluorid
- d) Auflösen von Eisen(II)-chlorid in Wasser
- e) Chrom(III)-chlorid mit Ethylendiamin

Aufgabe 9

(10 Punkte)

Koordinationsverbindungen der Liganden O_2 , O_2^{2-} und O^{2-}

- a) Nennen Sie einen bedeutenden biochemischen Prozess, in dem molekularer Sauerstoff O_2 als Ligand auftritt! Erläutern Sie den Prozess auch an Hand einer einfachen Reaktionsgleichung den Vorgang der Sauerstoffaufnahme bzw. -abgabe und skizzieren Sie die 1. Koordinationssphäre des gebildeten Komplexes! (3 Punkte)
- b) Beschreiben Sie eine Nachweisreaktion, in der Peroxid O_2^{2-} als Ligand vorkommt! (2 Punkte)
- c) Das Oxidation O^{2-} kommt unter anderem als terminaler Oxo-, als μ_2 -Oxo und als μ_3 -Oxo Ligand vor. Skizzieren Sie jeweils ein allgemeines Beispiel! (3 Punkte)
- d) In welchem technischen Produkt spielt der Ligand Peroxid O_2^{2-} eine große Rolle? (2 Punkte)

Aufgabe 10

(10 Punkte)

Eigenschaften der Lanthanoiden

a) Erläutern Sie an Hand der Elektronenkonfiguration bzw. der Stellung im Periodensystem, warum die Lanthanoiden, d.h. die Elemente Sc, Y, und La bis Lu, vorrangig in der dreiwertigen Oxidationsstufe vorkommen! (3 Punkte)

b) Nennen Sie vier selten Erdmetalle, die auch in der zwei- oder vierwertigen Oxidationsstufe vorkommen! Argumentieren Sie bitte auf der Basis der jeweiligen Elektronenkonfiguration! (4 Punkte)

c) Erläutern Sie den Begriff der Lanthanoidenkontraktion an Hand der folgenden Grafik! (3 Punkte)

