

Anorganische Chemie II

B. Sc. Chemieingenieurwesen

31. Januar 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)

Thermodynamische Stabilität von Koordinationsverbindungen

a) Was versteht man unter der 18-Elektronenregel? (2 Punkte)

b) Welche der folgenden Komplexanionen erfüllen die 18-Elektronenregel? (je 1 Punkt)



c) Schlagen Sie mit Hilfe der 18-Elektronenregel eine Erklärung vor, warum sich $\text{V}(\text{CO})_6$ leicht zu $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ reduzieren lässt! (2 Punkte)

d) Mangan bildet ein Carbonyl der Formel $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, das eine Mn-Mn-Bindung aufweist. Erklären Sie diesen Befund vom Standpunkt der 18-Elektronenregel! (2 Punkte)

Aufgabe 2

(10 Punkte)

Kinetische Stabilität von Koordinationsverbindungen

- a) Erläutern Sie die Begriffe kinetisch labil und kinetisch inert am Beispiel der Ligandenaustauschreaktion an einem $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ bzw. an einem $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Komplex! (4 Punkte)
- b) Welche beiden Übergangsmetallkationen der 5d-Reihe bilden kinetisch extrem stabile Komplexe? Begründung angeben! (2 Punkte)
- c) Erläutern Sie, warum Übergangsmetallkationen der 4d- und 5d-Serie gewöhnlich kinetisch inerte Komplexe bilden? (4 Punkte)

Aufgabe 3

(10 Punkte)

Liganden

- a) Was versteht man unter einem terminalen sowie unter verbrückenden μ_2 - bzw. μ_3 -Oxoliganden? Erläutern Sie an Hand selbst gewählter Beispiele! (3 Punkte)
- b) Erläutern Sie den Chelateffekt und nennen Sie zwei Beispiele für Chelatliganden! (3 Punkte)
- c) Der makrozyklische Ligand 1,4,7-Triazacyclononan ist in der präparativen Koordinationschemie von großer Bedeutung. Skizzieren Sie die Struktur und erläutern Sie warum dieser Ligand besonders stabile Komplexe bildet! (4 Punkte)

Aufgabe 4

(10 Punkte)

Magnetische Eigenschaften von Koordinationsverbindungen

- a) Was versteht man unter den Begriffen magnetisch normal und magnetisch anomal? Erläutern Sie den Begriff auch an Hand selbst gewählter Beispiele! (4 Punkte)
- b) Welche beiden Kationen der Übergangmetalle sowie welche beiden Kationen der seltenen Erden sind Ihrer Meinung nach die stärksten Paramagneten? (4 Punkte)
- c) Welchen spin-only Wert des magnetischen Momentes $\mu = [(n(n+2))^{1/2}] \mu_B$ in Einheiten von μ_B erwarten Sie für die beiden Komplexe $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ und $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$? Begründen Sie Ihre Antwort! (2 Punkte)

Aufgabe 5

(10 Punkte)

Isomerie von Koordinationsverbindungen

Erläutern Sie folgende Erscheinungsformen der Isomerie jeweils an Hand eines selbst gewählten Beispiels aus der Koordinationschemie! (jeweils 2 Punkte)

- a) Bindungsisomerie
- b) Hydratationsisomerie
- c) cis-trans Isomerie
- d) Koordinationsisomerie
- e) fac-mer Isomerie

Aufgabe 6

(10 Punkte)

Kristall- und Ligandenfeldaufspaltung

- a) Von welchen drei Eigenschaften eines Metallkations hängt die Größe der Kristallfeldaufspaltung ab? (3 Punkte)
- b) Was versteht man unter der spektrochemischen Reihe? (2 Punkte)
- c) Erläutern Sie die Begriffe σ -Donor, π -Akzeptor, und π -Donor und nennen Sie jeweils einen Liganden als Beispiel! (3 Punkte)
- d) Ordnen Sie auf Basis der Lage der Absorptionsbanden der folgenden low-spin konfigurierten Kobalt(III)-komplexe die Liganden in einer spektrochemische Reihe an! (2 Punkte)

Komplex	Absorptionsbande im Bereich
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	UV
$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$	violett
$[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$	blau
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	cyan-blau
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	cyan
$[\text{Co}(\text{gly})_3]^{3+}$	grün
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	gelb
$[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$	orange

Aufgabe 7**(10 Punkte)*****Struktur und Farbigkeit von Koordinationsverbindungen***

Füllen Sie folgende Tabelle aus! (jeweils 0.5 Punkte)

Komplex	Geometrie	Anzahl ungepaarter Elektronen	18-Elektronenregel erfüllt?	Farbig oder farblos?
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$				
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$				
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$				
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$				
$[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$				

Aufgabe 8

(10 Punkte)

Koordinationsverbindungen der Übergangsmetalle in der Biochemie

- a) Nennen Sie den biochemischen Prozess zur Energieerzeugung autotropher Organismen, in dem Mangan eine zentrale Rolle spielt und geben Sie die entsprechende Reaktionsgleichung an! (3 Punkte)
- b) Welches Übergangsmetallkation wird zum Sauerstofftransport von sehr vielen Organismen eingesetzt? Welche beiden Kationen bieten sich als Alternative an? (3 Punkte)
- c) Erläutern Sie an Hand einer einfachen Reaktionsgleichung den Vorgang der Sauerstoffaufnahme bzw. -abgabe unter Einbeziehung der Änderung der Koordinationsgeometrie! (4 Punkte)

Aufgabe 9

(10 Punkte)

Komplexbildungsreaktionen

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

- a) Auflösen von wasserfreiem Mangan(II)-sulfat in Wasser
- b) Auflösen von wasserfreiem Kobalt(II)-chlorid in sauerstoffhaltiger, wässriger Ammoniaklösung
- c) Nickel(II)-chlorid mit Dimethylglyoxim (H_2DMG) in wässriger Ammoniaklösung
- d) Auflösen von wasserfreiem Eisen(III)-chlorid in Wasser
- e) Kupfer(II)-chlorid mit Tartrat ($\text{OOC-CH(OH)-CH(OH)-COO}^-$) in alkalischer Lösung

Aufgabe 10

(10 Punkte)

Oxidationsstufen und Anwendungen der Lanthanoiden

Alle Lanthanoiden, d.h. die Elemente von La bis Lu, kommen vorwiegend dreiwertig vor.

- a) Für welche der Lanthanoiden erwarten Sie auch die Möglichkeit zur Bildung von Verbindungen, in denen diese zwei- oder vierwertig vorkommen? (3 Punkte)
- b) Nennen Sie jeweils eine mögliche Verwendung von Verbindungen mit zwei- oder vierwertigen Lanthanoidionen! (2 Punkte)
- c) Erläutern Sie, warum magnetische Legierungen häufig Nd^0 oder Sm^0 und magnetische Komplexe häufig Gd^{3+} oder Eu^{2+} enthalten! (3 Punkte)
(3 Punkte)
- d) Nennen Sie jeweils eine mögliche Anwendung von Verbindungen, welche die Lanthanoidionen Ce^{3+} oder Tb^{3+} enthalten! (2 Punkte)