

Anorganische Chemie II

B. Sc. Chemieingenieurwesen

21. März 2011

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)

Farbigkeit von Koordinationsverbindungen

- a) Was versteht man unter den Begriffen LMCT, MLCT bzw. MMCT? Erläutern Sie bitte die Begriffe jeweils an Hand eines selbst gewählten Beispiels! (3 Punkte)
- b) Erläutern Sie die Ursache für die starke Farbänderung beim Austausch der terminalen Oxoliganden durch Thioliganden beim Molybdänkomplex $[\text{Mo}(\text{O})_2((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{O})_2]$! (3 Punkte)
- c) Erläutern Sie ausführlich die Ursache der Farbigkeit des Komplexes $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ an Hand der Kristallfeldtheorie! (4 Punkte)

Aufgabe 2**(10 Punkte)*****Magnetismus von Koordinationsverbindungen***

a) Was versteht man unter Dia- bzw. Paramagnetismus? (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 (5 Punkte)

Elektronen-konfiguration	Anzahl der ungepaarten Elektronen n	$\mu_{\text{ber.}} [\mu_{\text{B}}]$ „high-spin“ Ion	Beispiel für ein 3d-Ion
[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 $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ und $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$? (3 Punkte)

Aufgabe 3

(10 Punkte)

Kinetische Stabilität von Koordinationsverbindungen

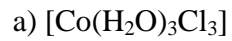
- a) Erläutern Sie die Begriffe kinetisch labil und kinetisch inert am Beispiel des Aqualigandenaustausches an einem $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ bzw. an einem $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Komplex! (4 Punkte)
- b) Welche Übergangsmetallkationen der 3d-Serie bilden bevorzugt kinetisch labile Komplexe? Begründung angeben! (3 Punkte)
- c) Welche beiden Übergangsmetallkationen der 3d-Serie bilden bevorzugt kinetisch inerte Komplexe? Begründung angeben! (3 Punkte)

Aufgabe 4

(10 Punkte)

Isomerie von Koordinationsverbindungen

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



Aufgabe 5

(10 Punkte)

Kristallfeldstabilisierungsenergie

- a) Berechnen Sie die Kristallfeldstabilisierungsenergie für das Kation Fe^{2+} in einem schwachen Kristallfeld jeweils für die tetraedrische, die oktaedrische und die kubische Koordinationsgeometrie! (6 Punkte)
- b) Welche Kationen der 4d- und der 5d-Serie weisen keine Kristallfeldstabilisierungsenergie auf? (4 Punkte)

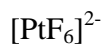
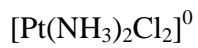
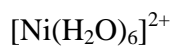
Aufgabe 6

(10 Punkte)

Thermodynamische Stabilität von Koordinationsverbindungen

a) Erläutern Sie ausführlich die Bedeutung der 18-Elektronenregel? (2 Punkte)

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



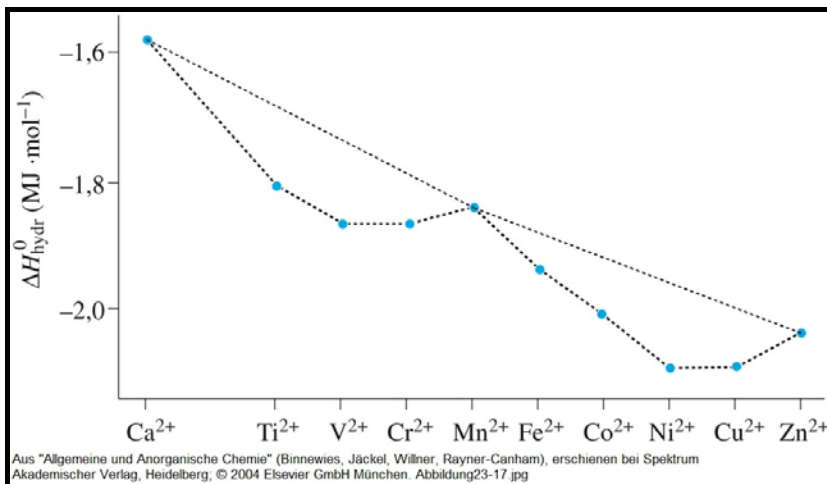
c) $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ und $[\text{Co}(\text{CO})_4]$ sind thermodynamisch nicht stabil, sondern nur deren Dimere. Erklären Sie diesen Befund an Hand der 18-Elektronenregel! (3 Punkte)

Aufgabe 7

(10 Punkte)

Hydratation von Koordinationsverbindungen

- a) Erläutern Sie an Hand einer einfachen Reaktionsgleichung die Hydratation von wasserfreiem MnCl_2 in Wasser! (2 Punkte)
- b) Erklären Sie mit Hilfe der Kristallfeldtheorie den Verlauf der Hydratationsenthalpie aus der folgenden Grafik für die zweiwertigen Kationen der 3d-Elemente! (6 Punkte)



- c) Zeichnen Sie in die obige Grafik auch den relativen Verlauf der Hydratationsenthalpie der dreiwertigen Kationen von Ti bis Cu ein! (2 Punkte)

Aufgabe 8

(10 Punkte)

Komplexbildungsreaktionen

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

- a) Terbium(III)-chlorid und Natriumbenzoat (Benzoat = $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-$)
- b) Wasserfreies Kobalt(III)-chlorid mit Wasser
- c) Antimonpentafluorid und Natriumfluorid
- d) Kobalt(II)-chlorid mit Sauerstoff und Ammoniak
- e) Mangan(III)-chlorid und Essigsäure

Aufgabe 9

(10 Punkte)

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

- a) Nennen Sie einen biochemischen Prozess, in dem molekularer Sauerstoff O_2 als Ligand von Bedeutung ist! Erläutern Sie den Prozess auch an Hand einer einfachen Reaktionsgleichung den Vorgang der Sauerstoffaufnahme bzw. -abgabe und skizzieren Sie die Struktur des gebildeten Komplexes! (4 Punkte)
- b) Beschreiben Sie eine Nachweisreaktion, in der Peroxid O_2^{2-} als Ligand vorkommt! (2 Punkte)
- c) Das Oxidation O^{2-} kommt als terminaler Oxo-, als μ_2 -Oxo, als μ_3 -Oxo und als μ_4 -Oxo-Ligand vor. Skizzieren Sie jeweils ein allgemeines Beispiel! (4 Punkte)

Aufgabe 10

(10 Punkte)

Eigenschaften der Lanthanoiden

- a) Erläutern Sie an Hand der Elektronenkonfiguration bzw. der Stellung im Periodensystem, warum die Lanthanoidmetalle, d.h. die Elemente Sc, Y, und La bis Lu, vorrangig in der dreiwertigen Oxidationsstufe vorkommen! (3 Punkte)
- b) Nennen Sie vier Lanthanoide, die auch in der zwei- oder vierwertigen Oxidationsstufe vorkommen! Argumentieren Sie bitte auf der Basis der jeweiligen Elektronenkonfiguration! (2 Punkte)
- c) Erläutern Sie den Begriff Lanthanoidenkontraktion! (2 Punkte)
- d) Warum haben die Lanthanoidionen eine besonders große Bedeutung für die Entwicklung optischer und magnetischer Materialien erhalten? (3 Punkte)