

Anorganische Chemie II

B. Sc. Chemieingenieurwesen

21. Juli 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)

Kristallfeldtheorie

- a) Erläutern Sie die Ursache für die energetische Aufspaltung der d-Orbitale in einem oktaedrischen Komplex an Hand einer einfachen Grafik! (4 Punkte)
- b) Wovon hängt die Größe der energetischen Aufspaltung der d-Orbitale ab? (3 Punkte)
- c) Erklären Sie die Existenz von high- und low-spin Komplexen an Hand der Befunde der Kristallfeldtheorie! (3 Punkte)

Aufgabe 2

(10 Punkte)

Magnetismus von Koordinationsverbindungen

a) Man bezeichnet Komplexe, die das Hexachloroferrat(III)-Ion enthalten als magnetisch normal und Komplexe, welche das Hexacyanoferrat(III)-Ion enthalten als magnetisch anormal. Erklären Sie den Komplexaufbau, die Bindungsverhältnisse und das magnetische Verhalten der Ionen? (4 Punkte)

b) Spin-only Werte für das magnetische Moment von Ionen oder Molekülen mit n ungepaarten Elektronen lassen sich gemäß $\mu_{\text{ber.}} = [n(n+2)]^{1/2} \mu_{\text{B}}$ berechnen und sind ein guter Näherungswert für solche Spezies, bei denen das magnetische Bahnmoment vernachlässigt werden kann, also z.B. bei den Ionen der ersten Übergangsmetallreihe! Welchen spin-only Wert erwarten Sie demnach für die Komplexe $[\text{TiF}_6]^{2-}$, $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{MnF}_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$? (6 Punkte)

Aufgabe 3

(10 Punkte)

Kinetische Stabilität von Koordinationsverbindungen

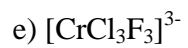
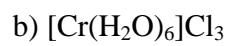
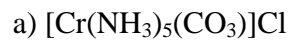
- a) Erläutern Sie die Begriffe kinetisch labil und kinetisch inert am Beispiel der Ligandenaustauschreaktion an einem $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ bzw. an einem $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Komplex! (4 Punkte)
- b) Welche beiden Übergangsmetallkationen der 3d-Serie bilden kinetisch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

Kristallfeldstabilisierungsenergie

- a) Berechnen Sie die Kristallfeldstabilisierungsenergie für das Kation Mn^{2+} in einem schwachen Kristallfeld jeweils für die tetraedrische, die oktaedrische und die kubische Koordinationsgeometrie! (6 Punkte)
- b) Welche Kationen der 3d-, 4d- und der 5d-Serie weisen keine Kristallfeldstabilisierungsenergie auf? (4 Punkte)

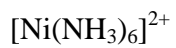
Aufgabe 6

(10 Punkte)

Thermodynamische Stabilität von Koordinationsverbindungen

a) Erläutern Sie die 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, allerdings ist die entsprechenden Monoanionen. Erklären Sie diesen Befund an Hand der 18-Elektronenregel! (3 Punkte)

Aufgabe 7

(10 Punkte)

Physikalische Eigenschaften von Übergangsmetalle

- a) Erläutern Sie an Hand einer Kurve den Verlauf der Schmelzpunkte der 3d- und 4d-Übergangsmetalle (3 Punkte)
- b) Erklären Sie mit Hilfe der Ligandenfeldtheorie den Verlauf der Gitterenergie der Difluoride der zweiwertigen 3d-Ionen! (5 Punkte)
- c) Warum zeigen die Metalle Cu, Ag und Au die höchsten elektrischen Leitfähigkeiten (2 Punkte)

Aufgabe 8

(10 Punkte)

Komplexbildungsreaktionen

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

- a) Erbium(III)-chlorid und Natriumbenzoat (Benzoat = $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-$)
- b) Wasserfreies Chrom(III)-chlorid mit Wasser
- c) Arsenpentafluorid und Natriumfluorid
- d) Kobalt(II)-chlorid mit Sauerstoff und Ammoniak
- e) Titan(IV)-chlorid mit Wasser und Wasserstoffperoxid

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 Elemente der Zinkgruppe

- a) Erklären Sie die Zunahme des edlen Charakters bzw. der Standardpotentiale vom Zn zum Hg! (2 Punkte)
- b) Reines Zink entwickelt unter Normalbedingungen beim Einwirken von Salzsäure nur sehr langsam Wasserstoff. Wird der Salzsäure eine kleine Menge eines löslichen Kupfersalzes zugesetzt, beginnt eine lebhafte Wasserstoffentwicklung. Erklären Sie diese Phänomene! (3 Punkte)
- c) Quecksilber(II)-iodid ist in Wasser schwerlöslich, löst sich aber im Überschuss von Kaliumiodid auf! Formulieren Sie die Reaktionsgleichung! Erläutern Sie Geometrie und Bindungsverhältnisse im Reaktionsprodukt! (3 Punkte)
- d) Erläutern Sie den Begriff der Thermochemie an Hand eines selbst gewählten Beispiels aus der Zinkgruppe! (2 Punkte)