

Hauptgruppenchemie

1. Carbide

- a) Welche Arten von Carbiden unterscheidet man? Von was hängt das Auftreten der unterschiedlichen Arten ab?
- b) Wie wird Siliciumcarbid technisch hergestellt (Reaktionsgleichung)? Worin liegt der Unterschied zur Herstellung von Reinsilicium?
- c) In welcher Form liegt Kohlenstoff im Calciumcarbid vor und wie reagiert Calciumcarbid mit Wasser?

2. Geben Sie mindestens zwei Beispiele zur Reaktivitäten von Verbindungen des Bors und Siliciums an, welche die Schrägbeziehung zwischen diesen Elementen belegen.

3. Welche drei Möglichkeiten bestehen für das Element Bor in Verbindungen ein Elektronenoktett zu erreichen, obwohl es nur über drei Valenzelektronen verfügt. Geben Sie je ein Beispiel für jede der drei Möglichkeiten.

4. Bor und Boride:

- a) Nennen Sie eine Methode zur Herstellung von elementarem Bor (einschl. Reaktionsgleichung)
- b) Welches Strukturmerkmal besitzen alle kristallinen Modifikationen von Bor?
- c) Beschreiben Sie die Struktur von α -rhomboedrischem Bor.
- d) Welche besonderen Bindungsarten sind in elementarem Bor und in seinen Verbindungen zu finden? Erklären Sie diese anhand eines Schemas, welches die Orbitalüberlappungen aufzeigt.
- e) Geben Sie drei Beispiele von strukturellen Anordnungen die das Bor in Metallboriden einnehmen kann und geben Sie dazu eine typische Verbindung der entsprechenden Klasse an.

5. Borhalogenide:

- a) Wie unterscheiden sich die Halogenide von den Subhalogeniden des Bors? Nennen Sie je ein Beispiel für eine Verbindung.
- b) Wie unterscheiden sich BCl_3 und AlCl_3 strukturell? Wie kann der Unterschied erklärt werden?

6. Borazin:

- a) Zeichnen Sie die Struktur von Borazin. Was sind Gemeinsamkeiten und Unterschiede zu

Benzol? Wie reagiert die Verbindung mit Salzsäure?

b) Wie stellt man Borazin her (eine Herstellungsmethode mit Gleichung). Vergleichen Sie seine Eigenschaften mit denen des Benzol

7. Borane:

a) Erklären Sie mit Hilfe einer Zeichnung wie die beteiligten Atomorbitale in Diboran miteinander wechselwirken (bindendes und antibindendes MO).

b) Wie sieht das MO-Schema einer Dreizentren-Zweielektronenbindung aus?

c) Zu welchen Boran-Strukturtypen zählen folgende Verbindungen: B_4H_{10} , B_5H_9 , $B_6H_6^{2-}$, B_6H_{12} , $B_{10}H_{14}$, B_5H_9 und $B_{10}H_{10}^{2-}$? Wie viele Gerüstelektronen besitzt jedes dieser Borane?

d) Welche zwei Typen von 3-Zentren-2-Elektronen-Bindungen zwischen Boratomen sind in Bor-Verbindungen bekannt? Zeichnen Sie die Wechselwirkungen zwischen den Atomorbitalen und die dazugehörigen MO-Schemata.

e) Wie reagiert Diboran mit Wasser (Reaktionsgleichung)?

f) Welche Strukturtypen bilden höhere Borane aus? Wie viele Polyederecken sind beim jeweiligen Strukturtyp unbesetzt?

g) Wie lassen sich die Strukturen von closo-, nido- und arachno-Boranen rationell voneinander ableiten?

8. Borsäuren:

a) Welche Struktur besitzt $B(OH)_3$ im Festkörper (Beschreibung und Zeichnung)?

b) Wie reagiert $B(OH)_3$ in wässriger Lösung (chemische Gleichung)?

c) Welche chemische Reaktion erfolgt beim Erhitzen von $B(OH)_3$ und was ist das Endprodukt dieser Reaktion?

d) Wie unterscheidet sich $Al(OH)_3$ bzgl. seiner Struktur und seiner Reaktivität gegenüber Säuren und Basen (Gleichungen angeben) von $B(OH)_3$?

e) Formulieren Sie die Lewis-Strukturformel des Anions in Natriumperborat.

f) Wie lautet die Reaktionsgleichung für die Umsetzung von Borsäure mit Wasser?

9. Nennen Sie eine Methode zur Herstellung von Siliciumnitrid (inkl. Reaktionsgleichung)?

10. Vergleichen Sie die Oxide des Kohlenstoffs und Siliciums.

a) Welche Oxide sind bekannt?

b) Welche Strukturen bilden die Oxide des Kohlenstoffs und Siliciums aus (wenn möglich Valenzstrichformel dazuschreiben)?

c) Welche Reaktion geht Siliciumdioxid mit Fluorwasserstoff ein (Reaktionsgleichung)?

11. Silicate sind eine technologisch wichtige und in der Natur häufig vorkommende Substanzklasse.

a) Welche Arten von Silikaten unterscheidet man?

b) Was sind die Baueinheiten der Silikate und wie sind diese in den Silikaten miteinander verknüpft?

c) Eine zweite große Gruppe von Silicaten sind die Alumosilicate. Was ändert sich bei einer partiellen Substitution von Si durch Al im Gitter und wie wird diese Änderung kompensiert?

12. Erklären Sie die Strukturen des Silicium-Teilgitters der Silicide BaMg_2Si_2 und CaSi . Wie kann

man diese Strukturen rationell ableiten? Wo sind in der Kristallstruktur die Kationen lokalisiert?

13. Silane:

a) Welche allgemeine Summenformel besitzen einfache kettenförmige Silane und was unterscheidet sie von den analogen Kohlenwasserstoffen?

b) Wie lassen sich einfache Silane herstellen (mindestens eine Reaktionsgleichung)? (Achtung es ist nicht nach Chlorsilanen gefragt!)

c) Wie reagiert das einfachste Silan bei der vollständigen Verbrennung mit Sauerstoff (Reaktionsgleichung)?

14. Polysiloxane:

a) Wie unterscheidet sich die Reaktivität von Organochlorverbindungen von der von Chlorsilanen bei der Hydrolyse (Gleichungen) am Beispiel von Me_3CCl bzw. Me_3SiCl ?

b) Nennen Sie drei Methoden der Herstellung von Polysiloxanen.

c) Welche Baugruppen können in Polysiloxanen vorkommen (Struktur und Abkürzung)?

d) Wie werden Organochlorsilanen industriell hergestellt (Reaktionsgleichung, ungefähre Reaktionsbedingungen)? Welche Elemente werden in diesem Prozess formal oxidiert und welche reduziert?

e) Formulieren Sie zwei typische Reaktionsgleichungen für die Polykondensation und anionische ringöffnende Polymerisation zur Herstellung von Polysiloxanen.

15. Wie kann man die Verbindung $(\text{EtO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ausgehend von HSiCl_3 herstellen? Cyclophosphazene zählen zu den Ringsystemen der anorganischen Chemie.

a) Beschreiben Sie die Herstellung von 2,2,4,4,6,6-Hexachlorcyclotriphosphazen

- (Reaktionsgleichung). Welche Nebenprodukte können bei der Herstellung entstehen?
- b) Was geschieht beim Erhitzen des Ringsystems? Warum ist das Produkt nicht sehr stabil und wie lässt sich die Stabilität erhöhen?
- c) Beschreiben Sie die elektronische Struktur von Cyclotriphosphazenen. Wie ist die Ladungsverteilung im Ring? Wie kann man sich die Elektronendelokalisation vorstellen (Zeichnung)?
- d) Welche Reaktion läuft beim Erhitzen des in c) beschriebenen Moleküls im Vakuum ab (chem. Gleichung)? Beschreiben Sie den Mechanismus anhand von Lewis-Strukturzeichnungen.
- e) Beschreiben Sie in Form von drei Reaktionsgleichungen wie man in drei Reaktionsschritten aus PCl_5 das Polymer $-\text{P}(\text{OCH}_3)_2=\text{N}-$ herstellen kann.

Koordinationschemie

1. Welche Übergangsmetallionen können in einem tetraedrischen/oktaedrischen Ligandenfeld sowohl high-spin als auch low-spin Verbindungen bilden? (Begründen Sie Ihre Antwort).
2. Welche d-orbitale gehen im oktaedrischen Ligandenfeld bevorzugt σ -Bindungen ein und welche π -Bindungen.
3. Was versteht man unter dem Chelateffekt? Welche Schwierigkeiten ergeben sich bei der üblichen „Definition“ dieses Effektes? Geben sie einige (qualitative) Beispiele an.
4. Geben Sie jeweils die Oxidationszahlen des Zentralatoms in folgenden Komplexen an: $[\text{CoF}_6]^{3-}$, $[\text{V}(\text{CO})_6]$, $[\text{CoBr}_2(\text{NH}_3)_4]^+$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{CoCl}_4(\text{en})]^{2-}$ und benennen Sie die Verbindungen mit systematischem Namen.
5. Welche Voraussetzungen müssen bei der oxidativen Addition erfüllt sein? Wie teilt man diesen Reaktionstyp ein? Nennen Sie Beispiele für diesen Reaktionstyp.
6. Geben Sie für folgende Liganden an über welche Atome sie an Metallzentren gebunden sein können und welche Koordinationsmöglichkeiten bestehen (z.B. einzähnig, verbrückend, usw.): Ethylendiamin, CO, $[\text{NCS}]^-$.

7. Kupfer wird zu den „edlen Metallen“ gezählt. Was versteht man darunter? In konzentrierter Ammoniaklösung verhält sich das Metall jedoch deutlich „unedler“. Wie kann diese Beobachtung begründet werden?

8. Der Komplex $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ist quadratisch-planar aufgebaut, wohingegen $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ tetraedrische Struktur aufweist. Geben Sie eine Erklärung für den Strukturunterschied. Geben Sie an, wie viele ungepaarte Elektronen jeder dieser Komplexe aufweist, geben Sie daraus das erwartende magnetische Moment an (qualitativ) und charakterisieren Sie jeweils die magnetischen Eigenschaften. Skizzieren Sie jeweils ein Aufspaltungsschema der d Orbitale für beide Komplexe.

9. Die Hexamminkomplexe von Co(II) und Co(III) unterscheiden sich in ihrem magnetischen Verhalten. Erklären Sie dies mittels der Ligandenfeldaufspaltung und geben Sie ein Termschema an.

10. Die Hexaamin Komplexe von Co(II) und Co(III) haben unterschiedliche magnetische Eigenschaften. Die $10Dq$ -Werte sind $10\,020\text{ cm}^{-1}$ für Co(II) und $22\,545\text{ cm}^{-1}$ für Co(III). Geben Sie die d-Konfigurationen für beide Ionen an und benennen Sie die elektronischen Zustände beider Komplexverbindungen.

11. Wie liegen Mn^{2+} und Co^{2+} -Ionen in neutraler wässriger Lösung vor? Geben Sie Namen und Struktur beider Komplexverbindungen an. Die Farben der Lösungen sind farblos für Mangan und blassrosa für Cobalt. Erklären Sie diese Beobachtungen mittels Auswahlregeln.

12. Die Werte der molaren Extinktionskoeffizient der intensivsten Banden im UV/Vis. Spektrum von $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ und $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ differieren etwa um den Faktor 100. Erklären Sie diese Beobachtung. Welcher der beiden Komplexe weist den größeren Koeffizienten auf? Wie unterscheiden sich die Kristallfeldaufspaltungen bei oktaedrischer und tetraedrischer Ligandordnung. Berechnen Sie die Kristallfeldaufspaltungsenergie für beide Komplexe, in $10Dq$.

13. Wodurch lassen sich die Unterschiede der UV-Vis-Spektren wässriger Lösungen verschiedener Metallionen erklären?

14. Was versteht man unter der spektrochemischen Reihe und wie lässt sich diese erklären? - Geben Sie diese Reihe für einige Liganden an und zeichnen Sie zur Erklärung die Aufspaltung der d-Terme entsprechend der Ligandenfeldtheorie für den oktaedrischen

und tetraedrischen Fall auf.

- Welchen Zusammenhang hat diese Reihe mit den Redoxpotentialen eines Metallionens mit verschiedenen Liganden?

15. Welche d-Orbitale gehen im oktaedrischen (tetraedrischen) Feld σ -Bindungen ein und welche π -Bindungen? Begründen Sie diese Beobachtung.

16. Was versteht man unter Spincrossover und wie kann man ihn beeinflussen? Was versteht man unter dem LIESST-Effekt?

17. Was versteht man unter dem Jahn Teller Effekt, geben Sie ein typisches Beispiel einer Verbindung mit starkem Jahn Teller Effekt und skizzieren Sie ein entsprechendes UV-Vis Spektrum.

18. Beschreiben Sie die Elektronenkonfigurationen und die Energiezustände eines oktaedrischen Komplexes (zum Beispiel $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$) mittels Kristallfeld, Ligandenfeld und Molekülorbitalansatz in qualitativer Weise (ohne Skalierung der Energieskala).

19. Warum ist der Komplex $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Br}_2$ stabiler als der entsprechende Hexaquo-Komplex? Geben Sie den systematischen Namen des Komplexes $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Br}_2$ an.

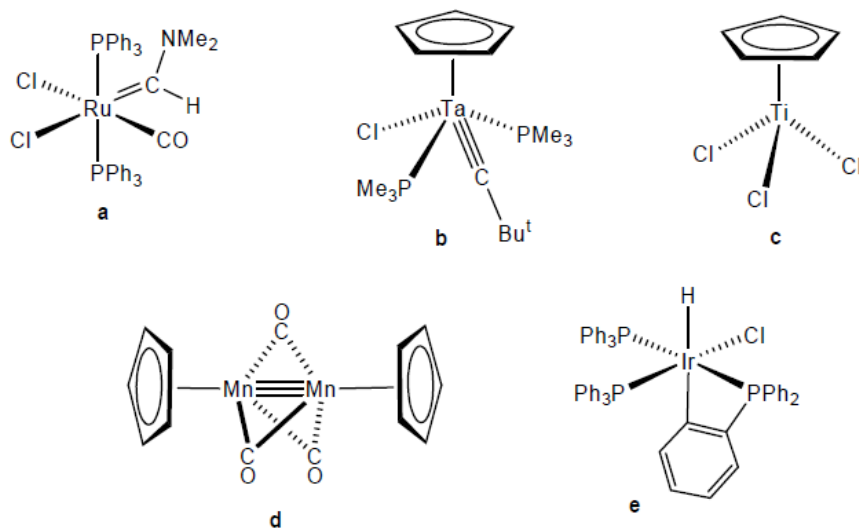
Metallorganische Chemie

1. Geben Sie je ein Beispiel für neutrale, anionische, kationische, π -Donor, π -Akzeptor, π -Donor, Chelat- und Brückenliganden und den *trans*-Effekt und *trans*-Einfluß an. Beschreiben bzw. erklären Sie die π -Donor/ π -Akzeptor Wechselwirkungen von Übergangsmetallen mit CO Liganden im Detail.

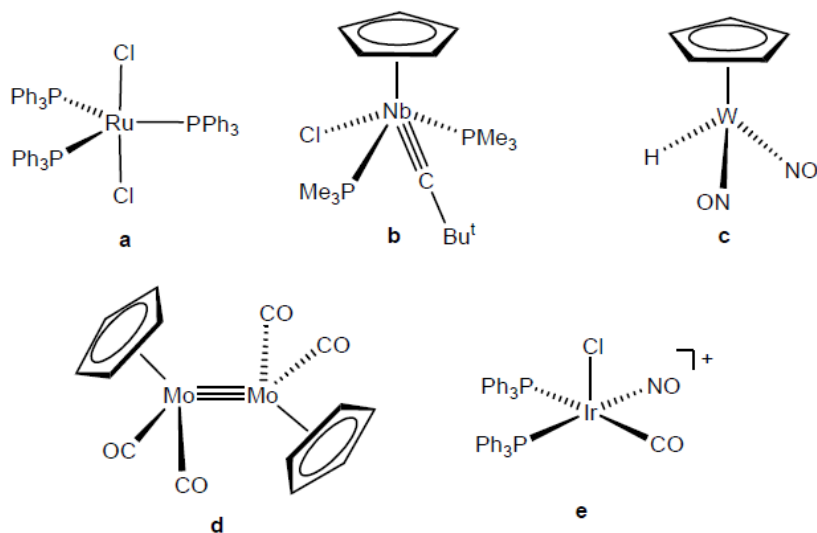
2. Beschreiben Sie den Mechanismus der oxidativen Addition. Was sind die Voraussetzungen für diesen Reaktionstyp und welche Einteilungen kann man treffen? Geben Sie Beispiele für ihre Aussagen.

3. Geben Sie von folgenden Komplexen die Oxidationszahl des Metalls, die Anzahl der Valenzelektronen, sowie die Anzahl der d-Elektronen an.

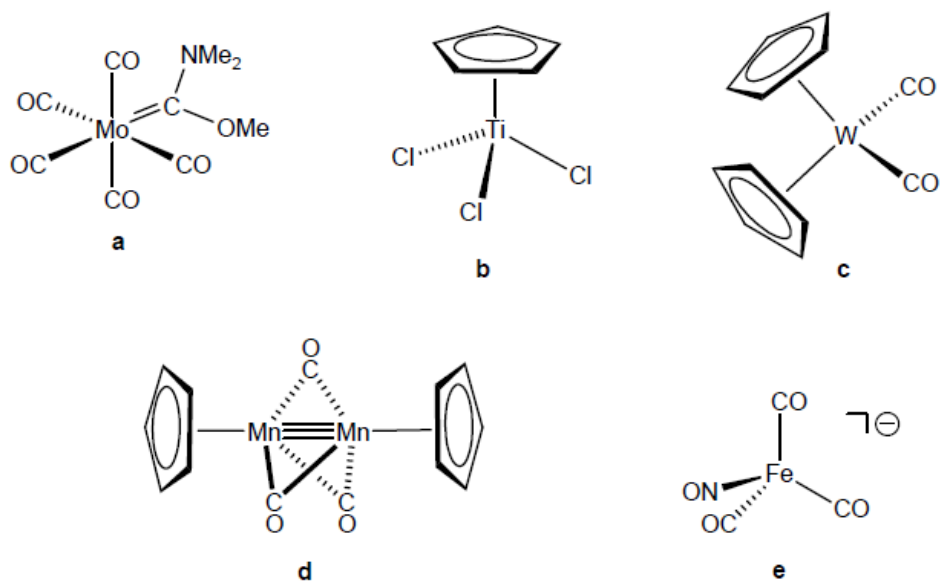
I.



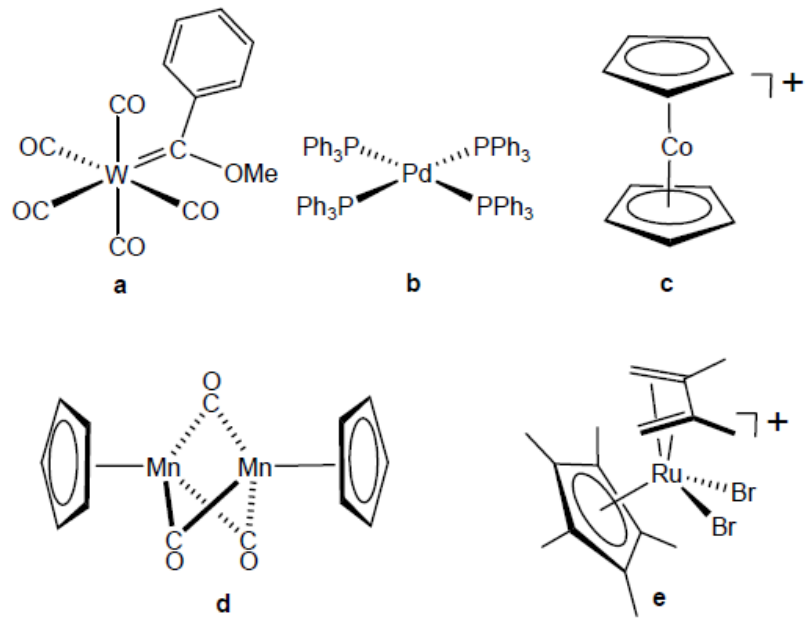
II.



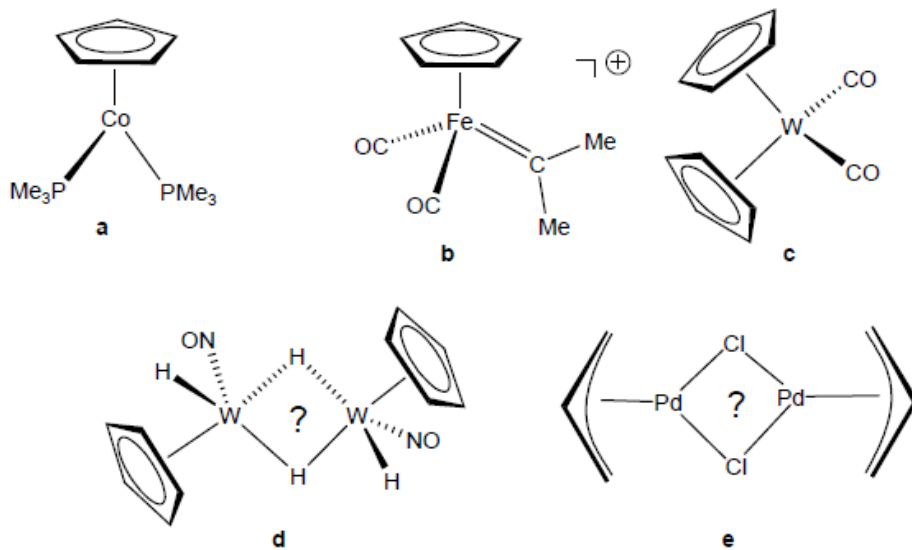
III.



IV.



4. Geben Sie von folgenden Komplexen die Oxidationszahl des Metalls, die Anzahl der Valenzelektronen, sowie die Anzahl der d-Elektronen an. Gibt es in Verbindungen **d** und **e** Metall-Metall-Bindungen?



5. Beschreiben Sie die Bindungsverhältnisse, Synthesestrategien und Reaktivitäten von Alken und 1,3-Dien Komplexe.

6. Vergleichen Sie Fischer- und Schrock-Carbenkomplexe (Synthese, Eigenschaften, Reaktivität).

7. Beschreiben Sie kurz die gängigsten Charakterisierungsmethoden in der metallorganischen Chemie. Schlagen Sie für Carbonyl-, Carben-, Hydrid- und Phosphinkomplexe die aussagekräftigste Methode unter Angabe der erwarteten Signale vor.
8. Geben sie Beispiele für die Synthese und Reaktivität von Alkylkomplexen. Erklären sie die α - und β -Eliminierung.
9. Welche Synthesestrategien für Carbenkomplexe kennen Sie? Nennen Sie Beispiele für die Reaktivität von Carbenkomplexen.
10. Geben Sie je ein Beispiel für die Synthese und Reaktivität von Carbenkomplexen. Erklären Sie in diesem Zusammenhang die Olefinmetathese.
11. Beschreiben Sie mögliche Synthesestrategien und die Reaktivität von Alken- und Alkylkomplexen.
12. Geben sie Beispiele für die Synthese und Reaktivität von Alken- und Alkylkomplexen. Erklären sie in diesem Zusammenhang das Wacker-Verfahren.
13. Beschreiben Sie den Mechanismus einer Insertionsreaktion. Was sind wichtige Voraussetzungen für diesen Reaktionstyp? Geben Sie zwei Beispiele für diese Reaktion.
14. Beschreiben Sie detailliert den Mechanismus der Monsanto Essigsäuresynthese. Diskutieren Sie die einzelnen Elementarschritte.