

Anorganische Chemie II

B. Sc. Chemieingenieurwesen

04. Februar 2019

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) Skizzieren Sie die energetische Aufspaltung der fünf d-Orbitale in einem Kristallfeld mit den folgenden Geometrien! (5 Punkte)

- sphärisch (kugelsymmetrisch)
- tetraedrisch
- kubisch
- oktaedrisch
- quadratisch-planar

b) Erläutern Sie den Begriff spektrochemische Reihe! (2 Punkte)

c) Nennen Sie jeweils einen σ -Donor-, einen π -Donor- und einen π -Akzeptorliganden und erläutern Sie die Position dieser drei Liganden in der spektrochemischen Reihe! (3 Punkte)

Aufgabe 2

(10 Punkte)

Magnetische Eigenschaften von Koordinationsverbindungen

- a) Was versteht man unter magnetisch normalen und anomalen Komplexen? (2 Punkte)
- b) Nennen Sie zwei Kationen der 3d-Übergangsmetallreihe, die ausschließlich paramagnetische Komplexe bilden und begründen Sie Ihre Auswahl? (2 Punkte)
- c) Warum bilden Kationen der 4d- und 5d-Reihe ausschließlich low-spin Komplexe? (2 Punkte)
- d) Diskutieren Sie die elektronische Struktur und den Magnetismus eines $3d^6$ -Ions in einem schwachen sowie in einem starken oktaedrischen Kristallfeld an Hand von zwei selbstgewählten Beispielen! (4 Punkte)

Aufgabe 3

(10 Punkte)

Optische Eigenschaften von Koordinationsverbindungen

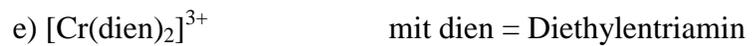
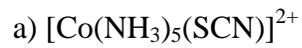
- a) Was versteht man unter den Begriffen MLCT, LMCT bzw. MMCT? Erläutern Sie den Prozess bitte jeweils an Hand eines selbst gewählten Beispiels! (3 Punkte)
- b) Erläutern Sie die Ursache für die Farbänderung und Zunahme der Absorptionsstärke bei der Oxidation von $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (schwach rosa) zu $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (violett) und schließlich zu MnO_4^- (tiefviolett)! (2 Punkte)
- c) Erläutern Sie die Ursache der unterschiedlichen Farbigkeit der Komplexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ und $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ an Hand der Kristallfeldtheorie! (5 Punkte)

Aufgabe 4

(10 Punkte)

Isomerie von Koordinationsverbindungen

Zeichnen Sie jeweils zwei Isomere der folgenden Komplexe und benennen Sie die Art der Isomerie! (je 2 Punkte)



Aufgabe 5

(10 Punkte)

Spinelle und inverse Spinelle

- a) Berechnen Sie die Kristallfeldstabilisierungsenergie für Fe^{2+} und Fe^{3+} in einem schwachen Kristallfeld (z.B. Oxidationen) jeweils für tetraedrische und oktaedrische Koordination! (6 Punkte)
- b) Entscheiden Sie auf Basis der obigen Überlegungen, ob die Verbindungen Fe_3O_4 bzw. ZnFe_2O_4 in der normalen oder inversen Spinellstruktur kristallisieren! (4 Punkte)

Aufgabe 6

(10 Punkte)

Nicht-stöchiometrischen Verbindung

- a) Was versteht man unter einer nicht-stöchiometrischen Verbindung? (2 Punkte)
- b) Welche Voraussetzung muss ein Metall erfüllen, damit es nicht-stöchiometrische Oxide bildet? (2 Punkte)
- c) Geben Sie zwei Beispiele für nicht-stöchiometrische Oxide an! (2 Punkte)
- d) In welchem technisch bedeutsamen Prozess wird nicht-stöchiometrisches Eisenoxid als Zwischenprodukt gebildet? (2 Punkte)
- e) Welche Bedeutung hat die Abweichung von der idealen Stöchiometrie für die physikalischen Eigenschaften von Oxiden? (2 Punkte)

Aufgabe 7**(10 Punkte)*****Struktur, elektronische und magnetische Eigenschaften von Koordinationsverbindungen***

Füllen Sie folgende Tabelle aus! (jeweils 0.5 Punkte)

Komplex	Geometrie	18-Elektronenregel erfüllt?	Anzahl ungepaarter Elektronen	Dia- oder paramagnetisch?
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$				
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$				
$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$				
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$				
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$				

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 Picolinsäure (= Pyridin-2-carbonsäure)
- b) Auflösen von Mangan(II)-chlorid in Wasser
- c) Elementares Gold in Königswasser ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$)
- d) Kobalt(II)-chlorid mit Sauerstoff und Ammoniak
- e) Titan(IV)-chlorid mit Wasser und Wasserstoffperoxid

Aufgabe 9

(10 Punkte)

Koordinationsverbindungen der Übergangsmetalle in der Biochemie

- a) Nennen Sie den wichtigsten biochemischen Prozess zur Energieerzeugung autotropher Organismen, in dem Mangan eine zentrale Rolle spielt und geben Sie die entsprechende Reaktionsgleichung an! (2 Punkt)
- b) Welches Übergangsmetallkation wird zum Sauerstofftransport von sehr vielen Organismen eingesetzt? Welches Kation bietet sich als Alternative an? (2 Punkte)
- c) Erläutern Sie auch an Hand einer einfachen Reaktionsgleichung den Vorgang der Sauerstoffaufnahme bzw. -abgabe unter Einbeziehung der Änderung der Koordinationsgeometrie! (4 Punkte)
- d) Erklären Sie, warum sich bei der Bindung von O₂ an das Übergangsmetallkation die Farbe des Proteins ändert! (2 Punkte)

Aufgabe 10**(10 Punkte)*****Eigenschaften und Anwendungen der Lanthanoiden***

- a) Welche ist die stabilste Oxidationsstufe der Lanthanoiden und warum? (2 Punkte)
- b) Ce, Eu, Tb und Yb kommen jeweils auch in einer weiteren stabilen Oxidationsstufe vor. Nennen Sie diese und begründen Sie Ihre Wahl an Hand der Elektronenkonfiguration! (4 Punkte)
- c) Welches maximale magnetische Moment können die Lanthanoidkationen gemäß der Spin-only-Formel ($\mu_{\text{eff}} = (n(n+2))^{1/2} \mu_{\text{B}}$) erreichen? (1 Punkt)
- b) Füllen Sie die folgende Tabelle aus! (je 0.5 Punkte)

Lanthanidion	Typische Farbe der Photo- lumineszenz	Anwendungsbeispiel im Bereich der optischen Technologien
Ce³⁺		
Eu³⁺		
Tb³⁺		