

Anorganische Chemie II

B. Sc. Chemieingenieurwesen

13. Juli 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)

Farbigkeit von Koordinationsverbindungen

- a) Erklären Sie die Ursache der Farbigkeit des Komplexes $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, der bei 500 nm ein Absorptionsmaximum aufweist, anhand der Kristallfeldtheorie! (4 Punkte)
- b) Die Farbe von Amminkomplexen ist gegenüber der der entsprechenden Aquakomplexe zum kurzwelligen Teil des Spektrums verschoben. Erläutern Sie diesen Befund anhand der spektrochemischen Reihe! (4 Punkte)
- c) Das Absorptionsmaximum im UV/VIS-Absorptionsspektrum des Komplexes $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ wird bei 807 nm beobachtet. Begründen Sie, warum hier die Kristallfeldaufspaltung kleiner als in dem oben erwähnten Aquakomplex des dreiwertigen Titans ist! (2 Punkte)

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

a) Was versteht man unter den Begriffen 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 (je 0.2 Punkte)

Elektronen- konfiguration	Anzahl der ungepaarten Elektronen n	$\mu_{\text{ber.}} [\mu_{\text{B}}]$ „high-spin“ Ion	Beispiel für ein Ion der 3d-Übergangs- metallreihe
[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 [Cr(acac)₃] und [Co(acac)₃] mit acac = acetylacetonat! (2 Punkte)

Aufgabe 3

(10 Punkte)

Liganden

- a) Erläutern Sie den Begriff Chelateffekt und nennen Sie zwei Beispiele für Chelatliganden! (3 Punkte)
- b) Erläutern den Begriff makrozyklischer Effekt und nennen Sie zwei Beispiele für makrozyklische Liganden! (3 Punkte)
- c) Nennen Sie einen sechszähligen Liganden und erläutern Sie warum diese besonders stabile Komplexe bilden und daher von hoher Bedeutung in der präparativen und analytischen Chemie sowie in der Biochemie sind! (4 Punkte)

Aufgabe 4

(10 Punkte)

Kinetische Stabilität von Koordinationsverbindungen

- a) Erläutern Sie die beiden Begriffe kinetisch labil und kinetisch inert am Beispiel der Ligandenaustauschreaktion an einem $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ bzw. an einem $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Komplex! (2 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)
- d) Welches Übergangsmetallion wird in lichtemittierenden Komplexen für OLEDs fast ausschließlich verwendet und warum? (2 Punkte)

Aufgabe 5

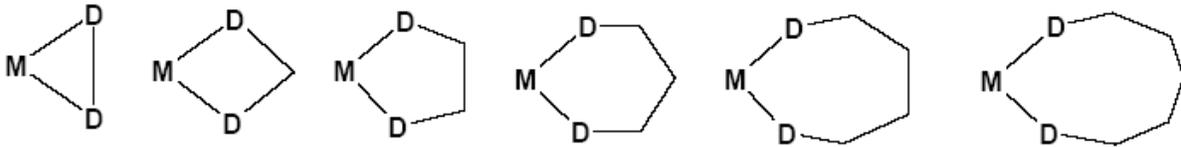
(10 Punkte)

Thermodynamische Stabilität von Koordinationsverbindungen

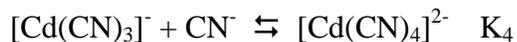
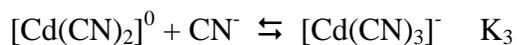
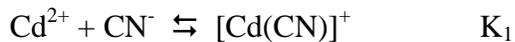
a) Warum bilden viele Nebengruppenelemente bzw. deren Ionen besonders stabile Koordinationsverbindungen? (2 Punkte)

b) Das HSAB-Konzept von Pearson liefert eine Vorhersage für die Stabilität von Komplexen in Abhängigkeit der Polarisierbarkeit der Liganden sowie der Polarisationswirkung der Metallzentren. Welche Metall-Ligand Kombinationen ergeben demnach besonders stabile und welche besonders instabile Komplexverbindungen? (2 Punkte)

c) Die unten stehende Abbildung zeigt Komplexe mit Chelatliganden unterschiedlicher Größe. Welche beiden Typen sind besonders stabil und warum? (3 Punkte)



d) Der Komplex $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ bildet sich in vier Stufen aus Cd^{2+} und CN^- , wobei die Komplexbildungskonstante für die Gesamtreaktion $K_B = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = 10^{18.8}$ ist. In welcher Reihenfolge würden Sie die Konstanten K_1 bis K_4 der Größe nach sortieren? Begründen Sie Ihre Wahl! (3 Punkte)



Aufgabe 6

(10 Punkte)

Kristallfeldaufspaltung

Geben Sie mit Hilfe qualitativer Termschemata an, wie die fünf d-Orbitale eines Übergangsmetallions mit einem Elektron in folgenden Kristallfeldern energetisch aufgespalten werden! (je 2 Punkte)

- a) sphärisch (kugelförmig)
- b) oktaedrisch
- c) tetraedrisch
- d) kubisch
- e) quadratisch-planar

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

Füllen Sie folgende Tabelle aus! (jeweils 0.5 Punkte)

Komplex	Geometrie	Anzahl ungepaarte Elektronen	18-Elektronenregel erfüllt?	Farbig oder farblos?
$[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$				
$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$				
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$				
$[\text{Ni}(\text{Hdmg})_2]^0$				
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$				

dmg = Dimethylglyoxim

Aufgabe 8

(10 Punkte)

Nicht-stöchiometrische Verbindungen der Übergangsmetalle

- 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) Erläutern Sie Bildung von nicht-stöchiometrischen ZrO_2 für die Funktion einer Lambda-Sonde! (2 Punkte)

Aufgabe 9

(10 Punkte)

Koordinationsverbindungen der Übergangsmetalle in der Biochemie

Transportproteine für Sauerstoff enthalten Übergangsmetallionen als Zentralatom.

- a) Nennen Sie das Übergangsmetallion, das für den Sauerstofftransport in Wirbeltieren (Vertebrata) von Bedeutung ist, und erläutern Sie warum dieses dafür so gut geeignet ist! (1 Punkt)
- b) Skizzieren Sie die 1. Koordinationssphäre dieses Ions in einem bedeutenden Sauerstofftransportprotein! (3 Punkte)
- c) Erläutern Sie 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 Übergangsmetallions die Farbe des Proteins ändert! (2 Punkte)

Aufgabe 10

(10 Punkte)

Oxidationsstufen und Anwendungen der Lanthaniden

Füllen Sie die folgende Tabelle aus! (je 0.5 Punkte)

Lanthanid	Gängige Oxidationsstufen	Anwendungsbeispiel
Ce		
Pr		
Nd		
Sm		
Eu		
Gd		
Tb		
Er		
Yb		
Lu		