

Anorganische Chemie II

B. Sc. Chemieingenieurwesen

16. Juli 2015

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 Bedeutung der Begriffe für die Farbigkeit von Koordinationsverbindungen 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 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-Übergangsmetallreihe
[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) Was versteht man unter der Zähigkeit eines Liganden! (2 Punkte)
- b) Erläutern Sie den Chelateffekt und nennen Sie zwei Beispiele für Chelatliganden! (4 Punkte)
- c) Nennen Sie einen makrozyklischen Liganden und erläutern Sie warum diese besonders stabile Komplexe bilden und daher von hoher Bedeutung in der präparativen Koordinationschemie sind! (4 Punkte)

Aufgabe 4

(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 5

(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) Welches Kation würden Sie auswählen, wenn Sie die Aufgabe hätten, besonders langzeitstabile Komplexe zu entwickeln, z.B. für den Einsatz in OLEDs? Begründen Sie Ihre Wahl! (3 Punkte)

Aufgabe 6

(10 Punkte)

Kristallfeldaufspaltung

Geben Sie mit Hilfe qualitativer Termschemata an, wie die fünf d-Orbitale eines Ions mit $[\text{Ar}]3d^1$ -Konfiguration in folgenden (theoretischen) Kristallfeldern aufspalten! (je 2 Punkte)

- a) sphärisch (kugelförmig)
- b) oktaedrisch
- c) kubisch
- d) tetraedrisch
- 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?
$[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$				
$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$				
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$				
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$				
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$				

dmg = Dimethylglyoxim

Aufgabe 8

(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 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 9

(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)

Aufgabe 10

(10 Punkte)

Oxidationsstufen und Anwendungen der Lanthaniden

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

Lanthanid	Gängige Oxidationsstufen	Zwei Anwendungen
Ce		
Pr		
Nd		
Sm		
Eu		
Gd		
Tb		
Er		
Tm		
Yb		