

Aufgabe	1	2	3	4	5	6	7	8
Punkte (je 10)								

Studiengang: _____ Ich bin damit einverstanden, dass mein Klausurergebnis unter
 BSc Chemie RegioCh. Polyv. BSc Angabe der Matrikelnummer im Web bekanntgegeben wird:

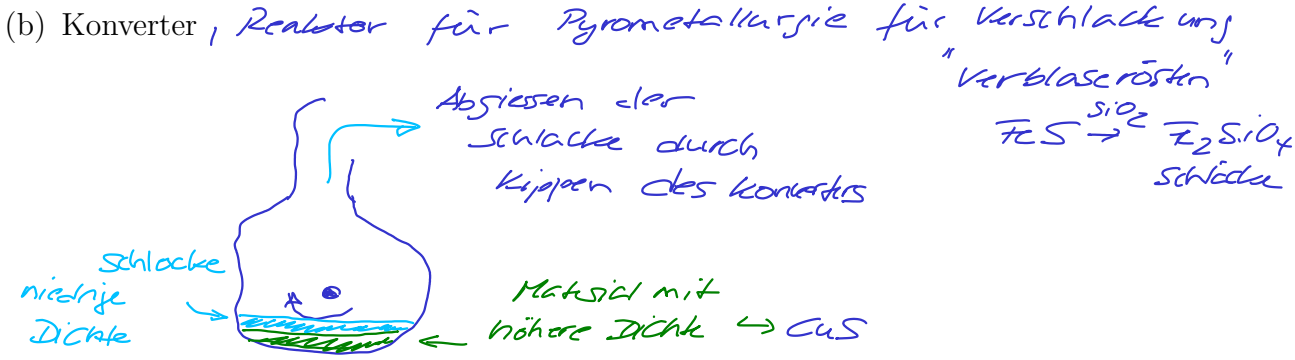
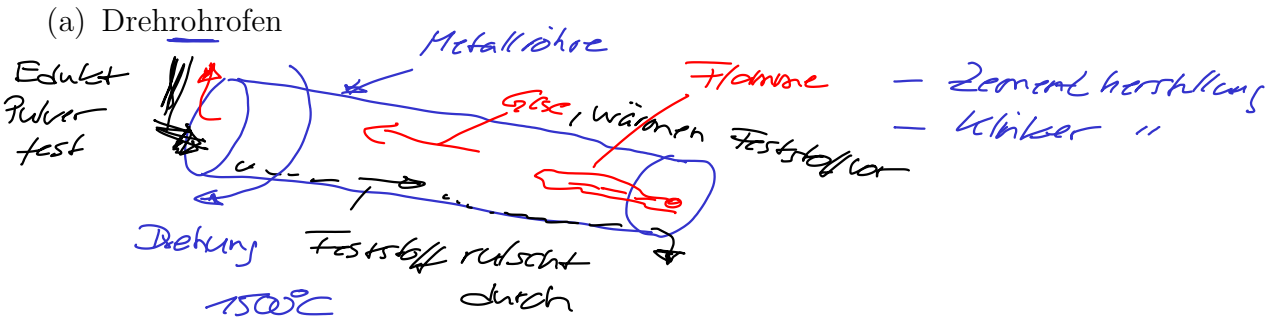
**Abschlußklausur (Nachklausur) zur Vorlesung
 Chemie der Metalle (AC-II)**

02.10.2020

Name: _____ Vorname: _____ Matrikel-Nr. _____

Hinweis: Verwenden Sie für die Antworten den hinter den Fragen freigelassenen Raum. Falls dieser nicht ausreichen sollte, benutzen Sie die Blattrückseiten und machen Sie bei der Frage einen entsprechenden Verweis.

① Erläutern Sie Funktion und Einsatz der in der Prozessierung von Metallen und Metallverbindungen eingesetzten **technischen Apparate**.



(c) Flotationszelle

Woche 13 1(6)

(d) Downs-Zelle
 ↳ Na - Herstellung

Woche 2 1(6)

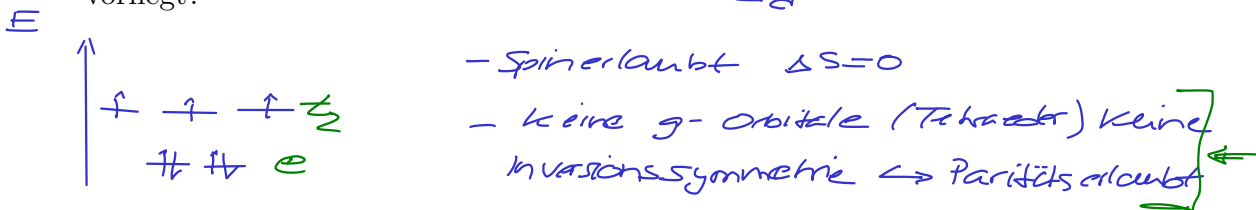
2 Cobalt kommt sowohl zwei- als auch dreiwertig vor.

(a) In zwei Hochtemperatursynthesen wurde die Herstellung farbiger keramischer Materialien (Pigmente) gezeigt, die Co(II) in tetraedrischer Koordination enthalten.

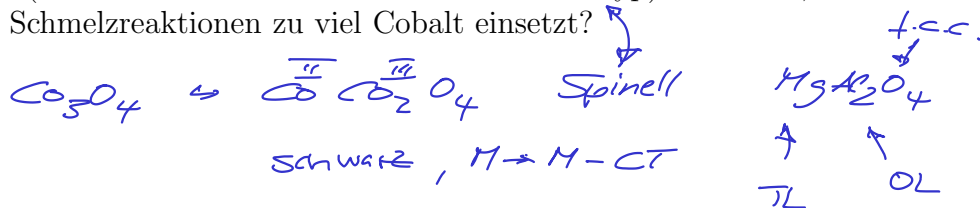
i. Nennen Sie die Summenformeln und den Strukturtyp von ...

- ... 'Thenards-Blau' $\text{Co}^{II} \text{Al}_2 \text{O}_4$ Spinell
- ... 'Rinnmanns Grün' $(\text{Zn}_{1-x} \text{Co}_x) \text{O}$ Zinkblende

ii. Warum ist es wichtig für die Farbigkeit, dass Co(II) in tetraedrischer Umgebung vorliegt?

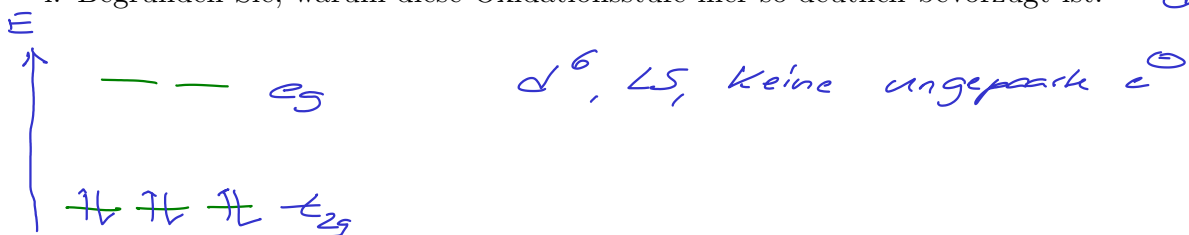


iii. Welches Produkt (mit welcher Farbe und welchem Strukturtyp) entstehen, wenn man für die o.g. Schmelzreaktionen zu viel Cobalt einsetzt?



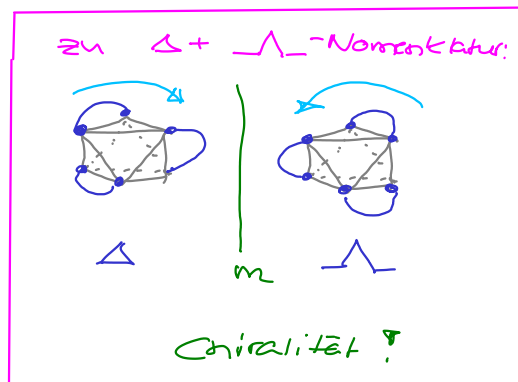
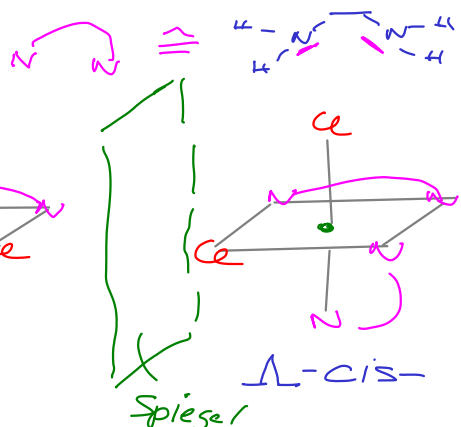
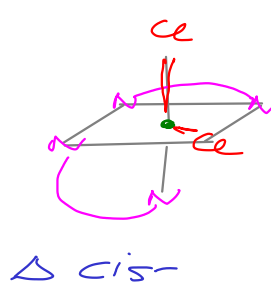
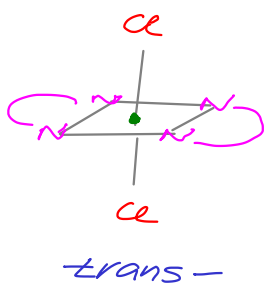
(b) Die meisten einfachen oktaedrischen Werner-Komplexe enthalten dagegen Cobalt(III).

i. Begründen Sie, warum diese Oxidationsstufe hier so deutlich bevorzugt ist.



ii. Skizzieren Sie alle Isomere des Komplex-Kations $[\text{Co}(\text{en})_2 \text{Cl}_2]^+$ (en =ethylen-diamin) und benennen Sie diese jeweils korrekt.

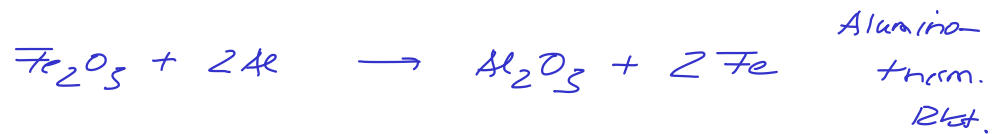
• G



trans-Dichlorido-diethylen-diamin-Cobalt(III)

③ In den Versuchen zur Vorlesung (diesmal nur Videos) haben wir einige sehr **exotherme Reaktionen** gezeigt. Formulieren Sie zu den beschriebenen Reaktionen die Gleichungen (bitte stöchiometrisch genau).

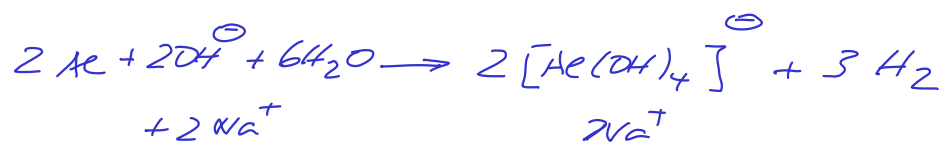
(a) Reaktion von Eisenoxid mit elementarem Aluminium (nach Zündung)



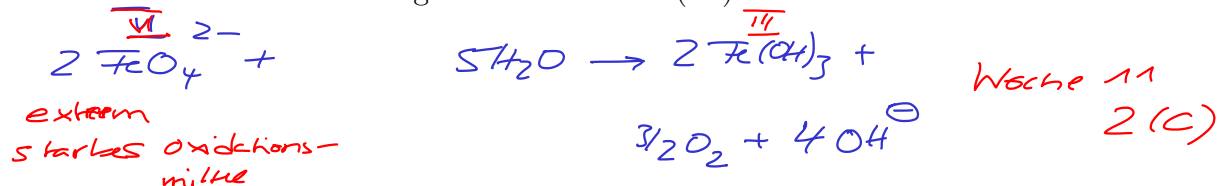
(b) Verbrennen von elementarem Kalium an Luft



(c) Reaktion von Aluminium mit Natronlauge



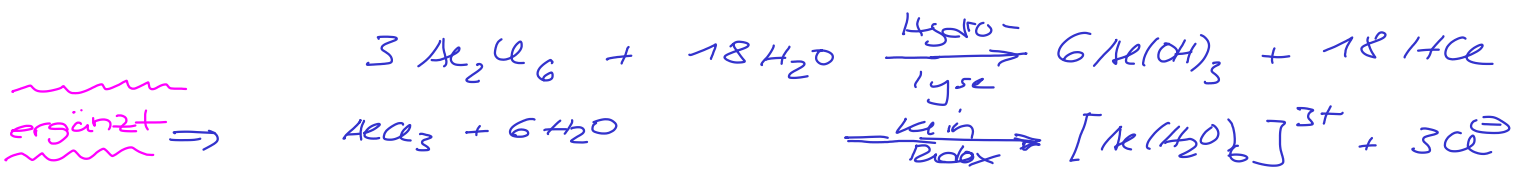
(d) Reaktion einer basischen Lösung von Oxido-Ferrat(VI) mit Wasser



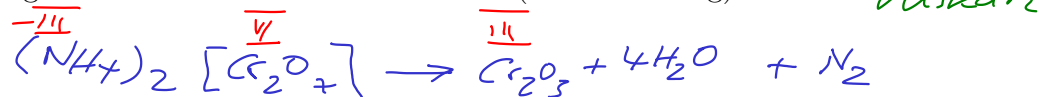
(e) Reaktion von elementarem Calcium mit Wasser



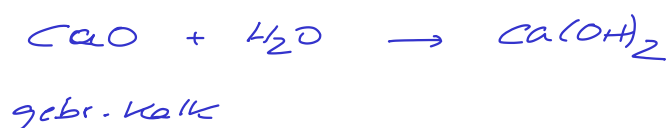
(f) Reaktion von wasserfreiem Aluminiumchlorid mit Wasser



(g) Zersetzung von festem Ammoniumdichromat (nach Zündung)

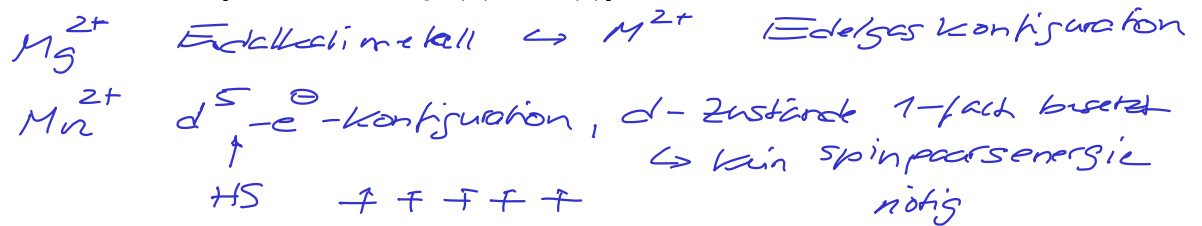


(h) Reaktion von gebranntem Kalk mit Wasser

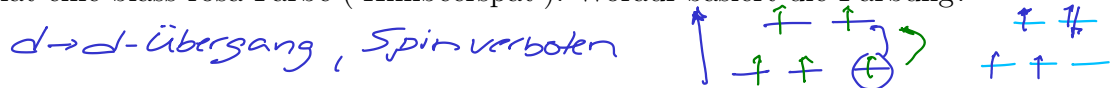


4 Mangan und Magnesium haben zwar einige Ähnlichkeiten, letztlich bestimmen aber doch die deutlichen Unterschiede Chemie und Verwendung.

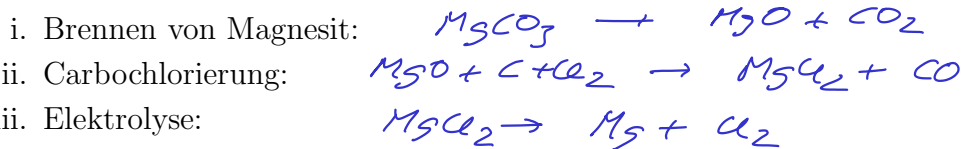
- (a) Begründen Sie aus der Elektronenkonfiguration der beiden Elemente, warum beide einheitlich zweiwertige Kationen bilden und z.B. als Monoxide [MO; s. (d), (e)] oder einfache Carbonate ['Spate', MCO_3 , (b) und (c)] vorkommen.



- (b) $MnCO_3$ hat eine blass-rosa Farbe ('Himbeerspat'). Worauf basiert die Färbung?



- (c) $MgCO_3$ (Magnesit) wird zur Magnesium-Gewinnung eingesetzt. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen der drei Prozess-Schritte:



- (d) Welche magnetischen Eigenschaften erwarten Sie für die Monoxide (beide NaCl-Typ)?

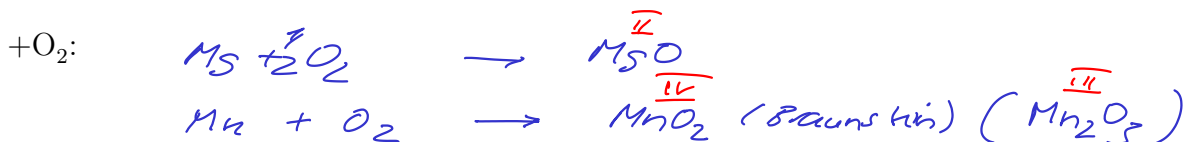
MgO : diamagnetisch

s. Faum } \Rightarrow MnO : Mn^{2+} HS- d^5 stark paramagnetisch \leftrightarrow antiferro-magnetische Kopplung

- (e) Welche praktischen Bedeutungen hat MgO und worauf basieren die Anwendungen jeweils?

MgO \leftrightarrow Hochtemperaturkeramik
hochschmelzend, chem. inert

- (f) Beim Verbrennen der beiden Elemente an Luft entstehen die gleichen Stickstoffverbindungen, aber unterschiedliche Sauerstoffverbindungen. Formulieren Sie die zugehörigen Reaktionsgleichungen:



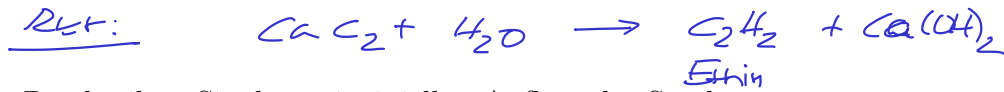
- (g) Beschreiben Sie (mit Reaktionsgleichung) die Bedeutung von Mangandioxid im Leclanché-Element (konventionelle Batterie).



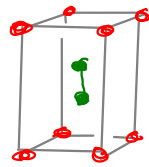
5 Metalle bilden sehr unterschiedliche Verbindungen mit Kohlenstoff ('Carbide').

(a) Calciumcarbide ist ein typisches salzartiges Carbide.

i. Formulieren Sie die technische Herstellung sowie die Reaktion mit Wasser.



ii. Beschreiben Sie den prinzipiellen Aufbau der Struktur.

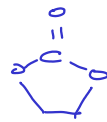
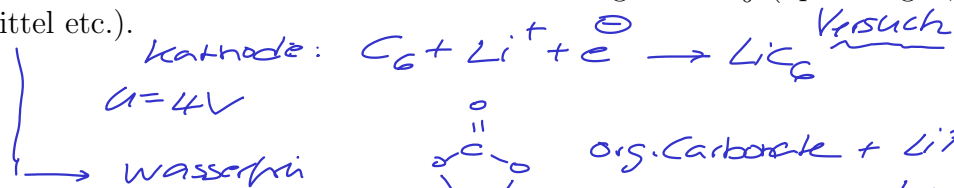


1:1-Ionenkristall
z.B. CsCl

war
2020
in
Liby

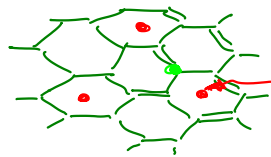
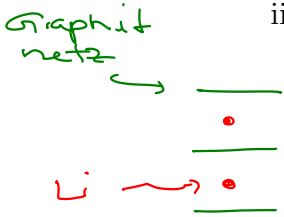
(b) Das Carbide von Lithium, LiC_6 , ist als Elektrodenmaterial essentiell.

i. Beschreiben Sie die elektrochemische Herstellung von LiC_6 . (Spannungen, Lösungsmittel etc.).



org. Carbonate + $LiPF_6$ für Leitfähigkeit

ii. Skizzieren Sie wieder den prinzipiellen Aufbau der Struktur. Welche Koordinationszahlen haben Li und C?



Li: 12 hexagonales Prisma
C: 3C + 2Li \rightarrow 1:6

iii. Formulieren Sie die Grundgleichung für den Entladevorgang eines Li-Ionenakkus.



(c) Aluminiumcarbide ist eines der wenigen Metallcarbide, das mit Wasser Methan freisetzt. Formulieren Sie diese Reaktion (stöchiometrisch genau).



(d) Beschreiben Sie die Bedeutung von Fe_3C bzw. des in Eisen gelösten Kohlenstoffs für die Eigenschaften von Stahl. Welche Koordinationszahl hat der Kohlenstoff hier?

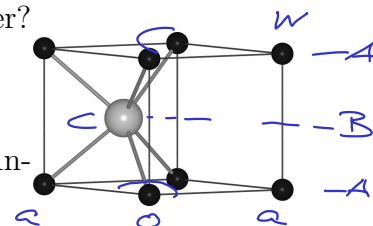
Woche 12
2(c)

(e) Rechts sehen Sie die hexagonale Elementarzelle von Wolframcarbide, WC.

i. Welche Koordinationszahl und -polyeder haben W und C hier?

C: CN=6 trig. Prisma

W: CN=6 " "

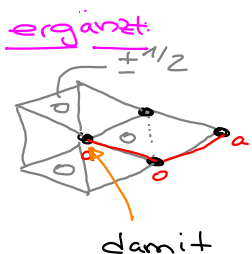


ii. Welche Eigenschaft und daraus resultierende praktische Anwendung hat WC?

↳ "Widia" wie Diamant

↳ harte analog Diamant

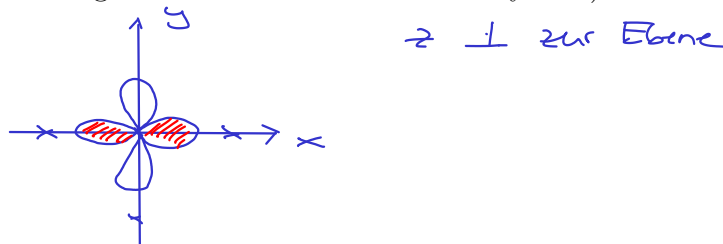
↳ Schneidwerkzeuge



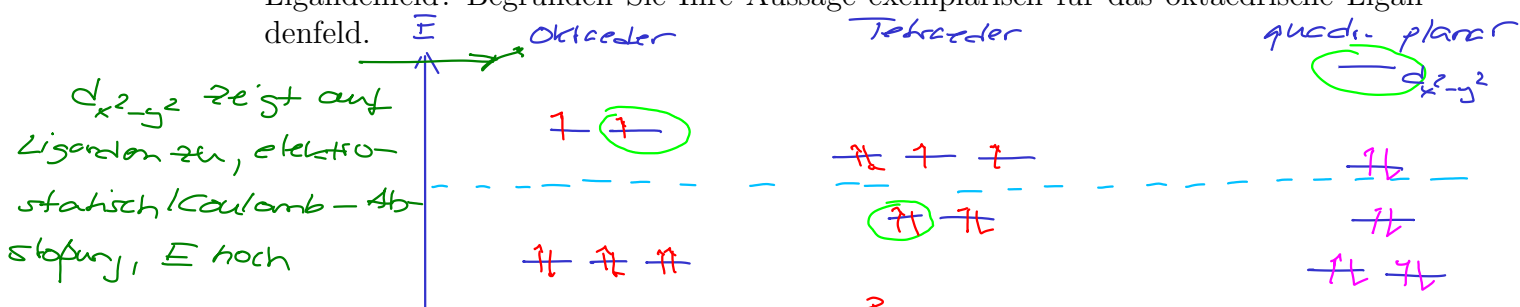
damit haben auch die W-Ecken eine trigonal-prismatische Umgebung

6 Form, Symmetrie, Ausdehnung und energetische Lage der **d-Orbitale** bestimmen die gesamte Chemie der Übergangsmetalle.

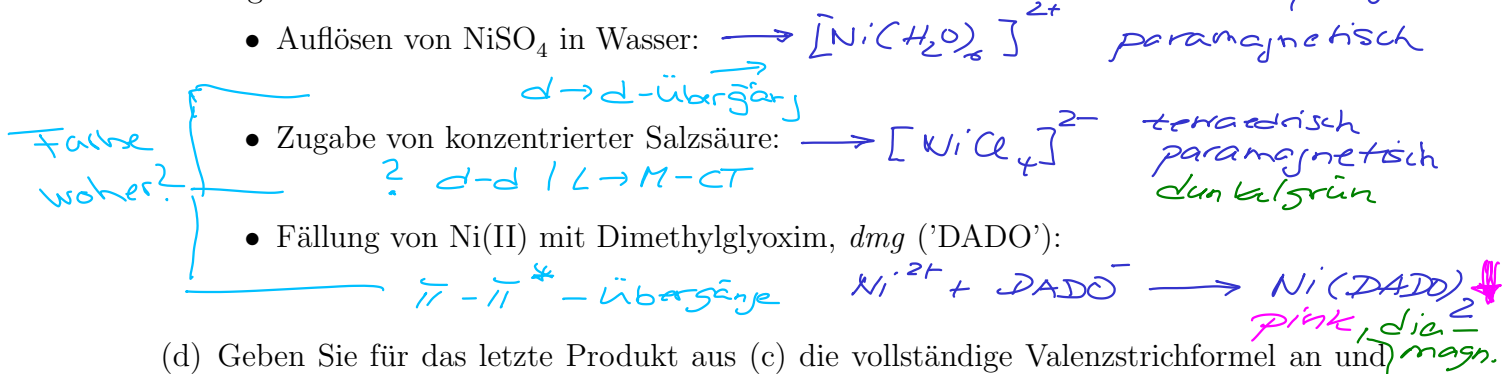
(a) Skizzieren Sie ein $d_{x^2-y^2}$ -Orbital (mit Vorzeichen der Wellenfunktion und korrekter Orientierung im kartesischen Koordinatensystem).



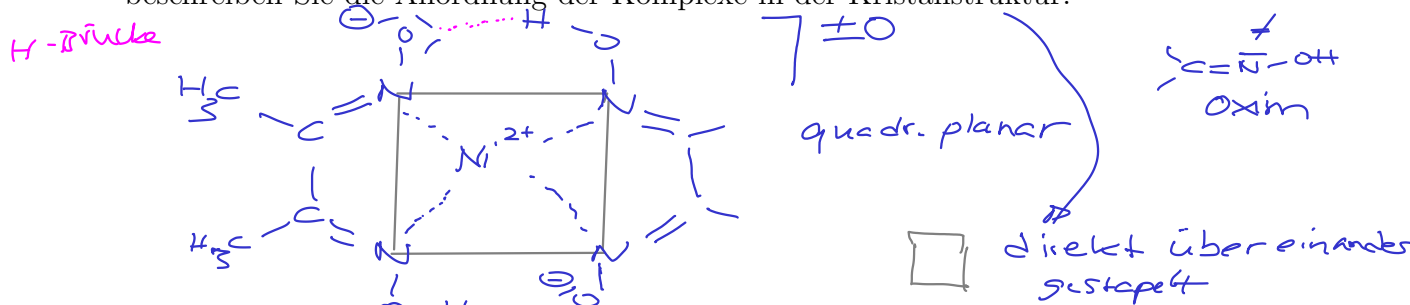
(b) Wo liegt das zugehörige Energieniveau dieses Orbitals (in Relation zur gemittelten Lage aller d-Orbitale) im oktaedrischen, tetraedrischen und im quadratisch-planarem Ligandenfeld? Begründen Sie Ihre Aussage exemplarisch für das oktaedrische Ligandenfeld.



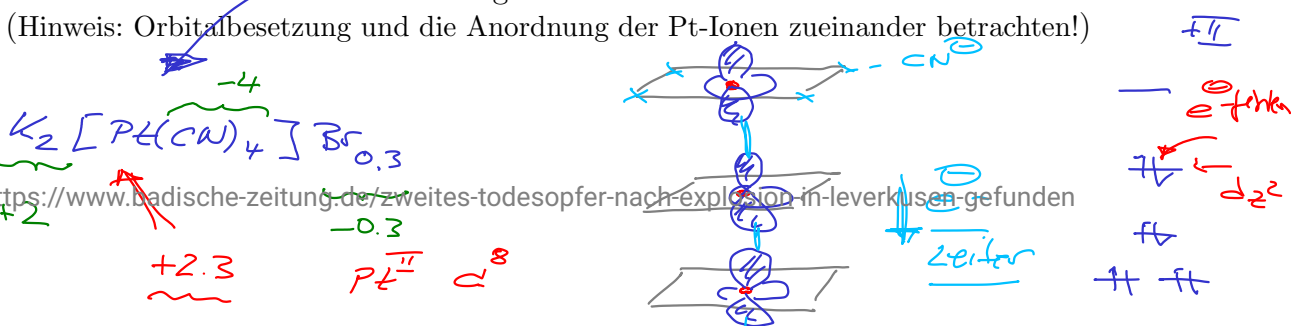
(c) In einer Versuchsreihe haben wir Ni(II)-Komplexe mit den drei Geometrien aus (b) gezeigt. Formulieren Sie jeweils die Produkte. Welche Farben und welche magnetischen Eigenschaften haben sie?



(d) Geben Sie für das letzte Produkt aus (c) die vollständige Valenzstrichformel an und beschreiben Sie die Anordnung der Komplexe in der Kristallstruktur.



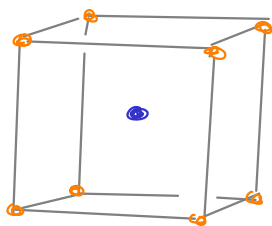
(e) Das sog. Krogmann'sche Salz, $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Br}_{0.3} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, hat eine sehr ähnliche Packung der Komplexe im Kristall. Es bildet Nadeln mit metallischer Leitfähigkeit entlang der Nadelachse. Worauf beruht diese Eigenschaft?



nach der Übung ergänzt

7 Viele Metalle und Metallverbindungen kristallisieren in **kubischen Strukturtypen**. Skizzieren Sie die Elementarzellen der genannten Kristallstrukturen, benennen Sie das Koordinationspolyeder des/der Metall-Atoms/Ions und nennen Sie je eine weitere Verbindung dieses Strukturtyps.

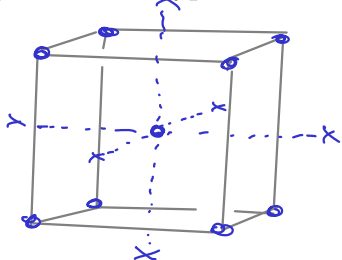
(a) Caesiumchlorid-Typ



Cs • CN=8 Würfel
 Cl • CN=8 "

isotyp sind:
 CsBr , CsI
 β -Messing (CuZn)

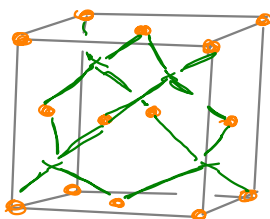
(b) Wolfram-Typ



W • CN=8 Würfel
 + 6 Oktaeder, etwas weiter weg

isotyp sind: Nb , K , RbCs , Ba
 α -Fe

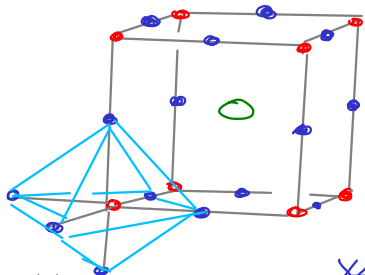
(c) Zinkblende-Typ ZnS



S^{2-} bilden f.c.c. CN=4 Tetraeder
 Zn^{2+} in $1/2$ der Tetraederlücken CN=4

isotyp sind praktisch alle III-V-Halbleiter, z.B. GaAs , InP ...

(d) Perowskit-Typ CaTiO_3



Ca : CN=12 Kuboktaeder aus O^{2-}
 Ti : CN=6 Oktaeder aus O^{2-}
 O CN=2 Ti^{4+} + 4 Ca^{2+}

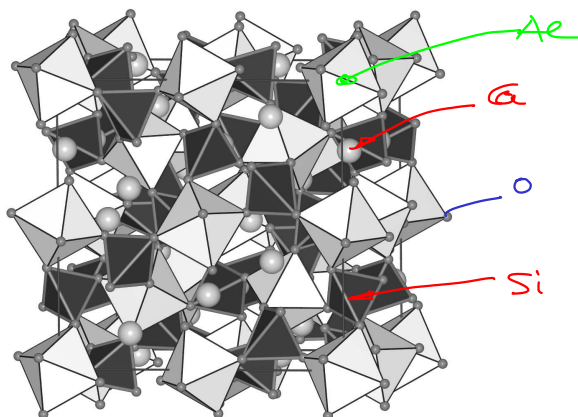
CN=6 CN=4
 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$

linear
 isotyp sind:
 BaTiO_3
 ZrTiO_3
 PbTiO_3

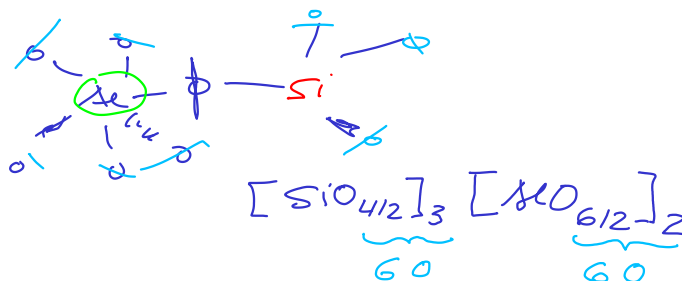
$\text{TiO}_{6/12}$ -Oktaeder, über alle Ecken verknüpft

(e) Granat-Typ

(Bitte Atome bezeichnen und die Summenformel aus der Struktur ableiten).

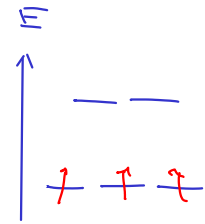


alle $\text{SiO}_{4/12}$ -Tetraeder nur über alle Ecken mit $\text{AlO}_{6/12}$ -Oktaedern verknüpft, und umgekehrt



8 Einige Mineralien und Materialien enthalten Metall-Ionen in geringer Menge (als 'Dotierstoff') in einer 'Wirtsstruktur'. Geben Sie für die genannten Stoffe ggf. die Summenformel des Wirts an. Begründen Sie die Oxidationsstufe des Dotierstoff-Ions aus der Stellung des Metalls im Periodensystem und ggf. der Koordinationszahl. Welche praktische Bedeutung hat das Material?

(a) Rubin Al_2O_3
 ↑ hier $Cr^{3+} d^3$, hier in Korundstruktur
 • Lasermaterial
 • Edelstein
 in oktaedrischer Koordination
 $3e^-$ energetisch unten, ungepaart



(b) Smaragd (Beryll mit Cr-Dotierung) • grüner Edelstein, • Beryll selber: Be-Rohstoff
 $Al_2Be_3[Si_6O_{18}]$
 ↑ hier $Cr^{3+} d^3$, auf Oktaederplätzen stabil (s. (a))

(c) $YBO_3:Eu$
 ↑ hier Eu^{3+} , normale Oxidationsstufe für alle Lanthanoide, f-Schale bleibt unangeastet, hier f^8
 • blauer Leuchtstoff

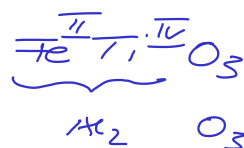
(d) $BAM:Eu$ (Wirt: $BaMgAl_{10}O_{17}$)
 ↑ hier $Eu^{2+} \rightarrow f^7$ -Konfiguration, also halbbesetzte f-Schale
 • roter Leuchtstoff

(e) $YAG:Ce$ [s. auch Aufgabe 7(e)]
 • Yttrium-Aluminium-Granat: $Y_3Al_5O_{12}$ Ce^{3+} , alle $e^- (s^2 d^1)$, ohne das recht "inerte" f^1 , werden abgegeben
 • gelber Leuchtstoff (z.B. für LEDs)

(f) Zirkonia:Ce (CZ:Ce) → künstlicher Edelstein (ZrO_2 selber: Keramik, z.B. Messer, Tiegel etc. Oxid-Ionenleiter)
 $ZrO_2: Ce^{IV}$: Edelgas Konfiguration
 ($s^2 d^1 f^1$, alle e^- werden abgegeben bei $+IV$)

(g) Saphir (Korund mit Fe/Ti-Dotierung) • Lasermaterial, blauer Edelstein

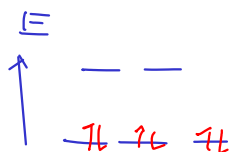
• im Grundzustand



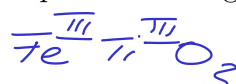
Ti^{IV} : Edelgaschale

Fe^{II} : d^6 , im Oktaeder

LS möglich:



• nach optischer Anregung (blaue Farbe nach M-M-CT!)



Fe^{III} : d^5 bei HS halbbesetzte d-Schale

