

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:

<p style="text-align: center;">Abschlußklausur zur Vorlesung (Nachklausur) Chemie der Metalle (AC-II)</p>

29.09.2022

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.

- ❶ Erläutern Sie die Charakteristika der folgenden **Reaktionen/Prozesse** von Metall(verbindung)en und geben Sie jeweils ein konkretes Beispiel (mit Reaktionsgleichung) an.

(a) Carbochlorierung

(b) Disproportionierung

(c) Oxidative Addition

(d) Aluminothermische Reduktion

(e) Röstreduktion

② Die **kubisch dichteste Kugelpackung** ist eine der wichtigsten Strukturen der gesamten Metall(ionen)-Chemie.

(a) Skizzieren Sie eine Elementarzelle der kubisch dichtesten Kugelpackung und zeichnen Sie die Positionen der Oktaeder- und Tetraederlücken ein. Kennzeichnen Sie auch die Stapelfolge der dichtesten Kugeln in der Ebene.

(b) Bestimmen Sie anhand der Skizze aus (a) das Verhältnis der Zahl der Atome und der beiden Lückenarten.

(c) Welches Koordinationspolyeder (mit Skizze) haben die Packungsatome selber?

(d) Erläutern Sie, wie sich der Wert für die Raumerfüllung von $74.048\% = \frac{1}{6}\pi\sqrt{2}$ bestimmen läßt.

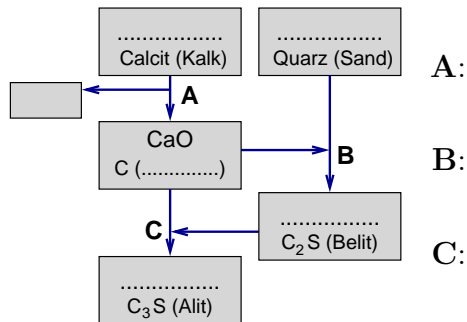
(e) Nennen Sie die Strukturtypen der Salze, die entstehen bei der Besetzung ...

- ... der Hälfte der Oktaederlücken:
- ... der Hälfte der Tetraederlücken:
- ... aller Oktaederlücken:
- ... der Hälfte der Oktaeder- und $1/8$ der Tetraederlücken:

(f) Pyrit (goldige Würfel) und Cuprit (rote Oktaeder) bilden ebenfalls kubische Strukturen. Beschreiben Sie den Aufbau dieser Verbindungen und stellen Sie Bezüge zu bekannten anderen kubischen Strukturen her.

③ **Calciumoxid** ist eines der technisch wichtigsten Metallsalze überhaupt, vor allem – aber nicht nur (s.u.) – in der Baustoffchemie.

(a) Ergänzen Sie das Schema der Herstellung von Zementklinker und geben Sie (stöchiometrisch genau) die Gleichungen für die Reaktionen **A**, **B** und **C**, sowie die ungefähren Temperaturen, an.



(b) Skizzieren Sie den technischen Apparat, in dem Zementklinker hergestellt wird, und beschreiben Sie die Funktionsweise des Reaktors in Stichworten.

(c) Nennen Sie das wichtigste Umweltproblem, das durch die massive Verwendung von Zement/Beton entsteht.

(d) Neben Zement wird Calciumoxid auch zur Herstellung von ...

- Gips:
- Chlorkalk:
- 'Carbid':
- Perowskit:

... genutzt. Geben Sie die Reaktionsgleichungen der technischen Darstellung (jeweils hinter dem Namen) an.

(e) Welche praktische Bedeutung (ggf. mit Reaktionsweise) haben ...

- Gips:
- Chlorkalk:
- 'Carbid':

(f) Skizzieren Sie die Struktur von Perowskit. Ändern sich die Koordinationszahlen der Kationen im Vergleich zu denen in den binären Oxiden CaO und TiO_2 ?

④ Die Namen der drei Lanthanoid-Elemente mit den Ordnungszahlen (Z) 65, 68 und 70 (Lanthan: $Z=57$) aus der Gruppe der Yttererden verstecken sich im Namen des kleinen schwedischen Ortes **Ytterby**.

(a) Nennen Sie zwei Minerale (Formel und Name), in denen alle drei Elemente vorkommen.

-
-

(b) Nennen und begründen Sie für diese drei Lanthanoid-Elemente (chemischen Symbole angeben) die Oxidationsstufe(n) der auftretenden Metallkationen.

$Z=65$:

$Z=68$:

$Z=70$:

(c) Beschreiben Sie (mit Reaktionsgleichungen) je eine Möglichkeit zur Abtrennung der Elemente mit $Z=65$ und $Z=70$ aus den aufgeschlossenen Mineralen.

$Z=65$:

$Z=70$:

(d) Begründen Sie die Tatsache, dass auch Yttrium ($Z=39$) in diesen Mineralen vorkommt.

(e) Alle drei Lanthanoid-Ionen sind als Dotierstoffe in Lasermaterialien in Verwendung. Welche Voraussetzungen müssen erfüllt sein, damit ein Ion einen Lasereffekt zeigt?

(f) Wie schon im Mineral selber erkennbar, lassen sich auch bei diesen Lumineszenz-Anwendungen Yttrium-basierte Salze verwendet. Nennen Sie zwei Beispiele für derartige Wirtsmaterialien für Laser und Leuchtstoffe:

-
-

(g) Das Element mit $Z=65$ wird (neben Dysprosium) in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Magnetten eingesetzt. Welche Eigenschaften und Verwendung haben diese Art von Magnetmaterialien? Warum eignet sich das Element mit $Z=65$ hier besonders gut als Begleiter von Nd?

⑤ **Lithium** ist das leichteste und elektropositivste der metallischen Elemente.

- (a) Worauf ist seine Sonderstellung in der Spannungsreihe zurückzuführen?
- (b) Das heute wichtigste Einsatzgebiet von Lithium ist daher der Lithium-Ionenakku.
- Formulieren Sie die Gleichung für den Lade/Entlade-Prozess eines Li-Ionenakkus.
 - Was ist bei der Auswahl des Elektrolyten zu beachten? Welche Elektrolyte und Elektrolytzusätze werden verwendet?
 - Beschreiben Sie die Strukturen der beiden Elektrodenmaterialien.
- (c) Formulieren Sie (stöchiometrisch genau) die Gleichungen für ...
- ... die Reaktion von elementarem Lithium mit Wasser.
 - ... das Verbrennen des Elementes an Luft (2 Produkte!).
 - ... einen analytischen Nachweis für diese beiden Produkte.
- (d) Elementares Lithium kann wie Natrium in der DOWNS-Zelle hergestellt werden. Skizzieren Sie die Elektrolysezelle und formulieren Sie die Elektrodenreaktionen.

⑥ **Komplexbildungsreaktionen** wurden mit einer „Kaskaden-Reaktion“ gezeigt, bei der eine Lösung nacheinander (!) in eine Reihe Kelchgläser umgegossen wird, in denen feste Salze vorgelegt sind.

(a) Beschreiben Sie für die Fe-Kaskade die jeweils ablaufenden Reaktionen (Beobachtungen, Reaktionsgleichungen) sowie Aufbau und Farbe der jeweils entstehenden Eisen-Spezies (Start mit reinem Wasser).

i. Eisen(III)-Chlorid

ii. Ammoniumthiocyanat

iii. Natriumfluorid

iv. gelbes Blutlaugensalz

(b) Beschreiben Sie (ggf. mit Skizze) die Festkörperstrukturen der ersten und der letzten Fe-Spezies der Reaktionskaskade. Vergleichen und begründen Sie deren Farbintensitäten.

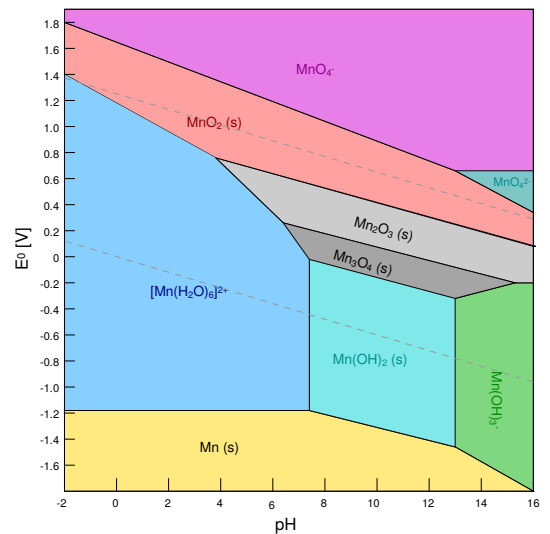
(c) In der letzten Fe-Spezies liegt Eisen in HS- und in LS-Konfiguration vor. Was läßt sich hieraus für die Stellung des Cyanido-Liganden in der spektrochemischen Reihe schliessen?

- 7 Die Metalle **Beryllium** und **Aluminium** sind über die sogenannte Schrägbeziehung verknüpft.
- (a) Welche Voraussetzungen müssen erfüllt sein, damit eine solche Schrägbeziehung vorliegt?
- (b) Zeigen Sie die Ähnlichkeiten zwischen Beryllium und Aluminium bei der Reaktion der elementaren Metalle mit Salz- und Salpetersäure.
- (c) Beide Elemente sind amphoter. Erläutern Sie diese Eigenschaft durch Angabe von Reaktionsgleichungen am Beispiel von Beryllium. Bezeichnen Sie die auftretenden Komplexe in der korrekten Nomenklatur.
- (d) Beide Elemente bilden ähnliche Hydride. Geben Sie für diese die Summenformel an und beschreiben Sie die vorliegenden Strukturen und Bindungsverhältnisse.
- (e) Beide Elemente bilden Carbide, die mit Wasser Methan freisetzen. Formulieren Sie diese Reaktion am Beispiel von Aluminiumcarbid.
- (f) Beide Elemente kommen gemeinsam im Mineral „Beryll“ vor. Geben Sie hierzu die Summenformel an und erläutern Sie diese anhand des Aufbaus der Struktur.

8 Die vielfältige und pH-abhängige Redoxchemie von **Mangan** in wässrigen Systemen kann wieder dem POURBAIX-Diagramm entnommen werden.

(a) Begründen Sie die breiten Stabilitätsfelder der folgenden Spezies mit der jeweils vorliegenden Elektronenkonfiguration und Bindungssituation:

- MnO_4^-
- MnO_2
- $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ und $\text{Mn}(\text{OH})_2$



(b) Formulieren Sie für die beiden folgenden Reaktionen die stöchiometrisch exakten Gleichungen und verifizieren Sie deren Ablauf anhand des POURBAIX-Diagramms (Produkte + Edukte eintragen).

i. Umsetzung einer stark basischen Permanganat-Lösung mit Natrium-Perborat (Hinweis: als aktives Reagenz kann H_2O_2 formuliert werden.)

ii. Manganometrische Titration von Mangan(II) im Sauren.

(c) Machen Sie Vorschläge für die Kristallstrukturen (nur Angabe des Strukturtyps und der Mn-Koordinationszahl) für die übrigen Feststoffe im POURBAIX-Diagramm:

- i. Mn_2O_3
- ii. Mn_3O_4

(d) Im neuen Blaupigment $\text{YMn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$ („Orgeon-Blue“) liegt Mn(III) in einem trigonal-bipyramidalen Ligandenfeld vor. Bezeichnen Sie die einzelnen d -Orbitale im E -Niveauschema und zeichnen Sie die Elektronenverteilung ein.

Wie ergibt sich hieraus die intensive blaue Farbe?

