

Aufgabe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Punkte (je 10)										

Praktikum Anorganische und Analytische Chemie

Abschlußklausur

17.10.2012

Name: _____ Vorname: _____ Matrikel-Nr. _____

Hinweis: Verwenden Sie für die Antworten den hinter den Fragen freigelassenen Raum. Falls dieser nicht ausreichen sollte, benutzen Sie die angehefteten Blätter und machen Sie bei der jeweiligen Frage einen Verweis auf die Seite, auf der die Lösung zu finden ist. Bei Rechenaufgaben muß der Lösungsweg mit angegeben werden. Lösungen, die nur aus dem Endergebnis bestehen, werden nicht anerkannt.

-
- ❶ Beschreiben Sie die folgenden **Begriffe** und nennen Sie jeweils ein konkretes **Beispiel** (Verbindung, Strukturformel oder (Reaktions)gleichung).

(a) Nebenquantenzahl

(b) Hund'sche Regel

(c) VSEPR-Konzept

(d) Isoelektronische Moleküle

(e) Hysterese

- ② Bei der **Trennung der Kationen der H₂S-Gruppe** in die Ionen der Kupfer- und die der Arsen-Gruppe werden die Sulfide mit Kaliumnitrat behandelt.
- (a) Beschreiben (mit Reaktionsgleichungen) und begründen Sie (aus der Stellung der Elemente im Periodensystem), warum Antimon und Zinn der Arsengruppe, Blei und Bismut dagegen der Kupfergruppe zugehören.
- (b) Beschreiben Sie (wieder mit Reaktionsgleichungen) die Trennung und den Nachweis von Arsen und Antimon mit der Marsh-Probe.
- (c) Welche Sicherheitsmaßnahmen sind bei der Durchführung der Marsh-Probe zu beachten und warum?
- (d) Begründen Sie in kurzen Stichworten die Farbigkeit von Arsensulfid.

③ **Titandioxid** (Rutil) ist das mit Abstand wichtigste Weißpigment.

- (a) Titandioxid läßt sich am besten mit einem sauren Aufschluss in Lösung bringen. Formulieren Sie die zugehörigen Reaktionsgleichungen.
- (b) Zur Reinigung von natürlichem schwarzen (mit Eisen verunreinigtem) Titandioxid wird das Tetrachlorid destilliert. Formulieren Sie die Gleichungen zur Gewinnung von Titan-tetrachlorid und der Rückreaktion zu Rutil.
- (c) Formulieren Sie den wichtigsten Nachweis für Ti(IV)-Ionen. Beschreiben Sie (z.B. mit Valenzstrichformel) das Titan-haltige Edukt und Produkt des Nachweises.
- (d) Bei der Umsetzung einer Titan(IV)-Lösung mit Zink in salzsaurer Lösung entsteht eine blass-violette Lösung.
- Geben Sie (stöchiometrisch genau) die Reaktionsgleichung an.
 - Begründen Sie qualitativ und quantitativ die violette Farbe der Lösung.
 - Warum ist die Lösung nur blass- und nicht tief-violett?

- ④ Im Praktikum wurde die zweistufige **Säure-Base-Titration** von Phosphorsäure durchgeführt.
- (a) Beschreiben Sie anhand einer Skizze den Verlauf des pH-Wertes bei der Zugabe von verdünnter Natronlauge zu Phosphorsäure. Bezeichnen Sie die speziellen Punkte und wichtigen Bereiche. Formulieren Sie auch die Reaktionsgleichung der ablaufenden Reaktion.
- (b) Beschreiben Sie die Wirkungsweise der Indikatoren und begründen Sie deren Wahl für die einzelnen Stufen der Titration.
- (c) Erklären Sie qualitativ die Wirkungsweise des Hydrogen/Dihydrogen-Phosphat-Puffers. Wo spielt dieser eine Rolle?

- ⑤ Stellen Sie für die folgenden Reaktionen (stöchiometrisch exakte) **Reaktionsgleichungen** auf. Schreiben Sie unter die jeweiligen Reaktionspartner, ob es sich bei ihnen um eine Säure, eine Base (evtl. Lewis-Säure, Lewis-Base), ein Oxidations- oder ein Reduktionsmittel handelt.
- (a) Bei Zugabe von Ammoniaklösung zu Quecksilber(I)-Chlorid entsteht ein schwarzer Niederschlag.
- (b) Bei der Zugabe von Chlorwasser zu einer Kaliumiodid-Lösung tritt zunächst Braunfärbung auf, die mit weiterem Chlorwasser wieder verschwindet (2 Gleichungen).
- (c) Braunstein erzeugt beim Verschmelzen mit Natriumnitrat und Natriumhydroxid eine Grünfärbung der Schmelze.
- (d) Magnesiumsilicid reagiert heftig (Feuererscheinung!) mit halbkonzentrierter Salzsäure (2 Teilgleichungen).
- (e) Kaliumpermanganat-Kristalle reagieren beim Eintragen in eine mit Ethanol überschichtete Lösung von konzentrierter Schwefelsäure unter 'Aufblitzen' (2 Teilgleichungen, bei Gl. 2 nur die Teilgleichung der Reduktion (anorg. Komponente)).

⑥ **Eisen** kann auf verschiedene Art und Weise qualitativ und quantitativ nachgewiesen und bestimmt werden.

(a) Beschreiben Sie (Reaktionsgleichungen und Beobachtungen) den qualitativen Nachweis von Eisen ...

- ... mit Thiocyanat.

- ... als Berliner Blau.

Begründen Sie jeweils die Farbigkeit der Produkte aus deren Struktur.

(b) Beschreiben Sie (Vorgehensweise, Reaktionsgleichungen) die quantitative Bestimmung von Eisen mit einer ...

- ... Redoxtitration.

- ... komplexometrischen Titration.

- ... gravimetrischen Methode.

7 Die Elemente **Stickstoff und Phosphor** unterscheiden sich, obwohl sie in der gleichen Hauptgruppe stehen, relativ stark.

(a) Zeigen und begründen Sie diese Unterschiede am Beispiel der Oxidoanionen Nitrat(V) bzw. Phosphat(V) (Zusammensetzungen, Valenzstrichformeln, räumlicher Bau).

(b) Die Elementoxide NO_2 und P_4O_7 sind sog. gemischte Anhydride. Zeichnen Sie die Valenzstrichformeln und formulieren Sie stöchiometrisch genau die Reaktion dieser Anhydride mit Wasser

•

•

Geben Sie für die vier entstehenden Anionen qualitative analytische Nachweise an (stöchiometrisch genaue Reaktionsgleichungen, Beobachtungen).

•

•

•

•

- ③ Die in Wasser schwerlöslichen **Silberhalogenide** sind z.T. in Lösungen von Komplexbildnern wie Ammoniak oder Thiosulfat (Ligand L) löslich.
- (a) Formulieren Sie für ein Beispiel ihrer Wahl die beiden Gleichgewichte und die zugehörigen Gleichgewichtskonstanten, die für die Fällung und die Auflösung des Silberhalogenid-Niederschlags verantwortlich sind.
- (b) Die Löslichkeitsprodukte von AgCl bzw. AgI betragen $pK_L=10$ bzw. $pK_L=16$. Wie gross sind die Halogenidionen-Konzentrationen über dem Bodenkörper, wenn die reinen Salze mit Wasser übergossen werden?
- (c) Die Komplexbildungskonstante des Ag-Diamminkomplexes beträgt $pK_{\text{Bldg.}} = -7$, die des entsprechenden Thiosulfat-Komplexes $pK_{\text{Bldg.}} = -14$. Die Halogenid-Ionenkonzentration $[X^-]$ berechnet sich nach: $[X^-] = [\text{Ligand}] \sqrt{K_L \cdot K_{\text{Bldg.}}}$.
Wie groß sind also die Halogenidionen-Konzentrationen in Ammoniak bzw. Thiosulfat-Lösungen bei einer Ligand-Konzentration von 1 mol/l?
- (d) Vergleichen Sie diese Konzentrationen mit denen in Wasser (s. (b)). Was bedeutet dies für die Löslichkeit der Silberhalogenide in diesen Medien?
- (e) Leiten Sie die in (c) gegebene Gleichung aus den Gleichgewichtskonstanten aus (a) ab. Dabei darf angenommen werden, dass keine freien Silber-Ionen vorliegen.

9 Bei Verbindungen des Schwefels können alle Oxidationsstufen im Bereich von -II bis +VI beobachtet werden. Geben Sie für die wichtigsten Oxidationsstufen ein charakteristisches Beispiel an (vollständige Valenzstrichformeln, Angaben zum räumlichen Aufbau).

- -II

- -I

- 0

- +II

- +IV

- +V

- +VI

Geben Sie je eine qualitative Nachweisreaktion für Sulfid, Sulfit und Sulfat an.

-

-

-

⑩ Zur Erklärung der Stabilität und der Farbigkeit von Übergangsmetall-Verbindungen ist die **Kristallfeld-Theorie** nützlich.

(a) Skizzieren Sie die ungefähren Formen der relevanten Metall-Orbitale (mit Vorzeichen der Wellenfunktion).

(b) Zeichnen Sie ein Energieniveaudiagramm für die Lage dieser Orbitale in einem tetraedrischen Ligandenfeld. Begründen Sie die unterschiedlichen Niveaus mit Hilfe der obigen Zeichnungen.

(c) Die folgenden Verbindungen sind grün und enthalten Metallionen in typischen Oxidationsstufen und Koordinationsgeometrien. Erklären Sie mit der Kristallfeldtheorie die Stabilität der Oxidationsstufe im jeweiligen Ligandenfeld:

i. Chromoxid

ii. Rinmans-Grün

iii. Malachit ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$)