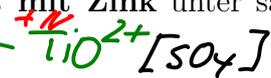


1 Bei der Reduktion einer Lösung von Titanylsulfat mit Zink unter sauren Bedingungen entsteht langsam eine violette Färbung.



(a) Formulieren Sie (stöchiometrisch genau) die ablaufende Reaktion.



(b) Begründen Sie in Stichworten das Entstehen der Farbe der Lösung.

Absorptionsfarben

$Ti^{3+}, d^1$  im oktaedrischen Ligandenfeld  $\rightarrow d$ -Aufspaltung  $\rightarrow$  Komplementärfarbe

$\rightarrow$  weiß = grün  $\rightarrow$  violett

$- d^1$  wird von  $t_{2g}$  nach  $e_g$  angeregt

$-$  zugehöriges  $\lambda$  fehlt im Spektrum

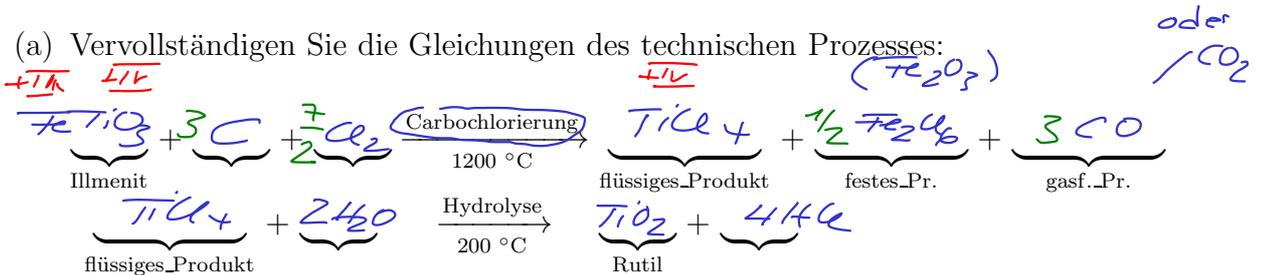
$- d \rightarrow d$ -Übergänge

(c) Warum sieht man im VIS-Spektrum bei genauer Betrachtung zwei Banden.

im angeregten Zustand, Verzerrung des Oktaeders, Aufhebung der Entartung der  $d$ -Zustände  $\rightarrow$  Jahn-Teller-Effekt  $\rightarrow S. Cu^{2+}, d^9$

2 Aus dem gemischten Fe/Ti-Oxid FeTiO<sub>3</sub> (Ilmenit) wird technisch nach dem sog. 'Chlorid-Verfahren' reiner Rutil hergestellt.

(a) Vervollständigen Sie die Gleichungen des technischen Prozesses:



(b) Wozu wird der so gewonnene sehr reine Rutil eingesetzt?

Weißpigmente (weiße Wandfarbe, Papier, Kunststoffe...)

(c) Erläutern und erklären Sie die Unterschiede der Strukturen der Titanate FeTiO<sub>3</sub> (Ilmenit) und CaTiO<sub>3</sub> (Perowskit).

FeTiO<sub>3</sub>  
gestreckt Kordin-Struktur

$Ti^{4+}$  CN=6 Oktaeder

CaTiO<sub>3</sub>  
 $Ca^{2+}$  CN=12 Kubokteder  
 $Ti^{4+}$  CN=6 Oktaeder

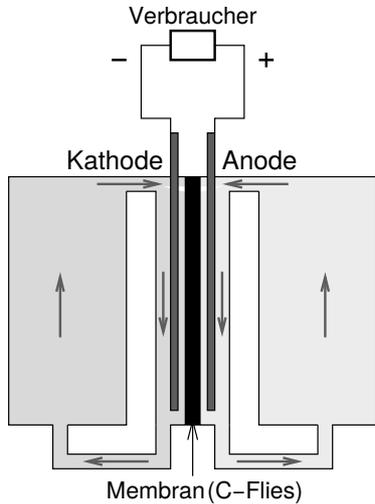
Skizze nicht nötig

s. alte Übung

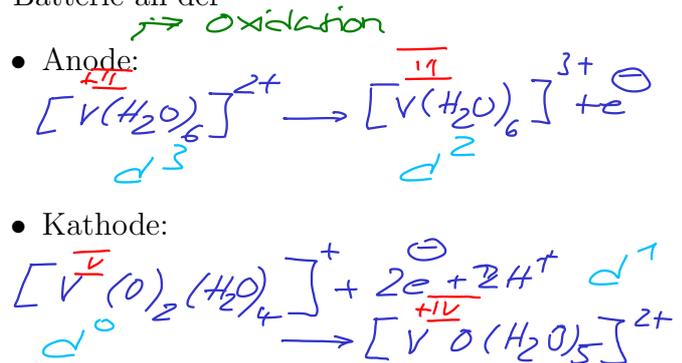
3 Die Vielfalt der Oxidationsstufen von Vanadium wurde im Versuch gezeigt und ist die Grundlage der sog. Vanadium-Redox-Flow-Batterien.

(a) Die Abbildung (auf der nächsten Seite) zeigt den Aufbau einer solchen Zelle.

Abb. in Farbe



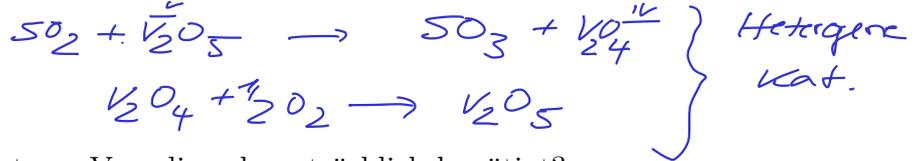
Formulieren Sie stöchiometrisch genau und mit den korrekten Vanadium-Spezies (saure Lösungen) die Reaktionen beim Entladen dieser Batterie an der



Welche Farben haben die beiden Elektrodenlösungen im geladenen Zustand? Auf welchen elektronischen Übergängen basiert die Farbigkeit jeweils?

- Anode:  $d^3 V^{2+}$  violett  $d \rightarrow d$ -Übergang *Charge Transfer*
- Kathode: gelb  $d^0$  im Oktaeder  $L \rightarrow M-CT$   
 $[V(O)_2(H_2O)_4]^+$

(b) Formulieren Sie die Gleichungen, die die Wirkungsweise von Vanadiumoxid als Heterogen-Katalysator bei der Schwefelsäureherstellung beschreiben.



(c) Wozu wird elementares Vanadium hauptsächlich benötigt?

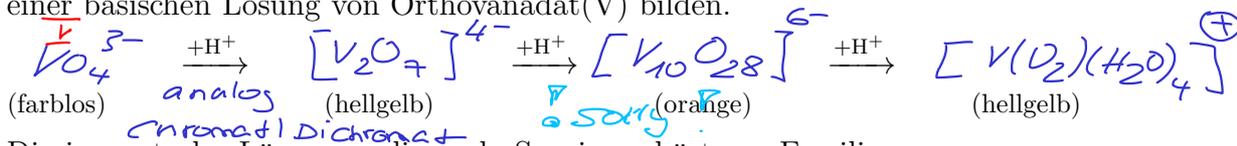
für Stahl (V24-Stahl)

4 Am Beispiel von Vanadium(V)-Spezies haben wir im Versuch die typischen pH-abhängigen Oxido-Spezies fünfwertiger 3d-Metall-Ionen gezeigt.

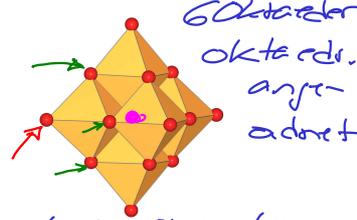
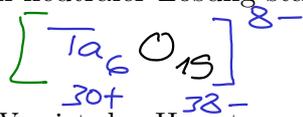
(a) Nennen Sie die Formeln der einfachen Orthovanadate ...

- ... Bismutvanadat (ein brillantes Gelbpigment):  $BiVO_4$
  - ... Vanadinit (ein schönes Mineral mit Apatit-Struktur):  $Pb_5(VO_4)_3Cl$
- Farbe durch VB → LB-Überzüge*

(b) Geben Sie die Formeln der Spezies an, die sich bei der pH-Wert-Erniedrigung einer basischen Lösung von Orthovanadat(V) bilden.



(c) Die in neutraler Lösung vorliegende Spezies gehört zur Familie der Isopolymetallate (POMs). Die 4d- und 5d-Metallate(V) bilden das rechts gezeigte POM. Welche Summenformel hat dieses in neutraler Lösung stabile Ta(V)-Oxido-Anion?



(d) Was ist das Hauptanwendungsgebiet von  $Ta_2^V O_5$ ?<sup>1</sup>

Ta-Kondensatoren



<sup>1</sup>auch mal Wikipedia & Co befragen