

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

Studien- BSc. Chemie  LA  Ich bin damit einverstanden, dass mein Klausurergebnis unter  
gang: RegioChim.  Angabe der Matrikelnummer im Web bekanntgegeben wird:

<b>Abschlußklausur zur Vorlesung</b> <b>Chemie der Metalle (AC-II)</b>
---------------------------------------------------------------------------

29.07.2013

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.

❶ Beschreiben Sie die folgenden **Begriffe** und nennen Sie ein typisches Beispiel.

(a) Polymorphie

(b) Isopolymetallat

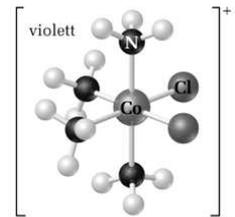
(c) Bronze

(d) Wolframbronze

(e) Wolframblau

- ② Metalle kommen in vielen unterschiedlichen *Oxidationsstufen* vor, die in **Experimenten** gezeigt wurden. Formulieren Sie (stöchiometrisch genau) die zugehörigen Redoxgleichungen.
- (a) Bei der Umsetzung einer Titansulfat-Lösung mit Zink im sauren Milieu verfärbt sich die Lösung blass-violett.
- (b) Beim Erhitzen von Ammoniumdichromat(VI) entsteht in heftiger Reaktion ein grünes, lockeres Pulver.
- (c) Kalomel ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) reagiert beim Übergießen mit Ammoniak zu einem weissen und einem schwarzen Produkt.
- (d) Bei der 'Fehling'-Probe wird (durch eine reduzierend wirkende organische Verbindung) eine alkalische blaue Lösung von Cu-Ditartrat entfärbt und es entsteht ein brauner Niederschlag (nur anorganische Teilgleichung, bitte mit Valenzstrichformel des Ausgangskomplexes).
- (e) Beim Erhitzen eines Bleistiftspitzers aus Magnesium entsteht unter grellem Leuchten ein weisses und ein gelbes Pulver.

3 Rechts ist die Struktur des **Komplexions**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$  abgebildet.



- (a) Benennen Sie Koordinationszahl und Komplexgeometrie dieser Verbindung? Welche formale Oxidationszahl hat das Co-Zentrum?
- (b) Von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$  gibt es ein weiteres Isomer, das eine grüne Farbe besitzt. Zeichnen Sie die Struktur und benennen Sie den Typ der Isomerie.
- (c) Zeichnen Sie Schemata für die Verteilung der  $d$ -Elektronen des Cobalts im *high-spin* und im *low-spin* Fall ( $d$ -Orbitale beschriften!). Welche Auswirkungen haben diese Konfigurationen auf die magnetischen Eigenschaften der Verbindung?
- (d) Formulieren Sie Gleichungen für die Bruttostabilitätskonstanten (in Wasser)  $\beta_{\text{NH}_3}$  (für  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ ) und  $\beta_{\text{en}}$  für die analog gebaute Verbindung  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ , bei der statt Ammoniak Ethylendiamin-Liganden koordiniert sind.

i. Wie unterscheiden sich  $\beta_{\text{en}}$  und  $\beta_{\text{NH}_3}$ ? Warum?

ii. Ist  $\beta_{\text{NH}_3, \text{violett}} = \beta_{\text{NH}_3, \text{grün}}$ ? Warum/warum nicht?

④ **Mangan** bildet zahlreiche Oxide, viele davon kommen auch in der Natur vor und können zur Herstellung des Elements verwendet werden.

- (a) Formulieren Sie (stöchiometrisch genau) die Gleichung(en) für die
- i. elektrolytische Gewinnung von Mangan aus Manganosit ( $\text{MnO}$ ).
  
  - ii. aluminothermische Gewinnung von Mangan aus Braunstein ( $\text{MnO}_2$ ).
  
  - iii. pyrometallurgische Gewinnung von Ferromangan aus einem 1:1-Gemisch von Hausmannit und Magnetit ( $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).
- (b) Die Salze  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  und  $\text{MnO}_2$  haben für  $3d$ -Übergangsmetalloxide typische Kristallstrukturen. Benennen Sie den Strukturtyp und die Koordinationszahl der Mn-Ionen.
- i.  $\text{MnO}$ :
  
  - ii.  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ :
  
  - iii.  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ :
  
  - iv.  $\text{MnO}_2$ :
- (c) Welche Gemeinsamkeit besteht zwischen den Strukturen von  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  und  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ?
- (d) Begründen Sie die Verteilung der unterschiedlichen Mn-Ionen in  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . (Hinweis: beide Ionenarten liegen in *high spin* Konfiguration vor).

5 Die Herstellung von reinem **Aluminium** aus Bauxit erfolgt in zwei Verfahrensschritten.

(a) Formulieren Sie (stöchiometrisch genau) die Gleichungen, die für die Gewinnung von reinem Aluminiumoxid aus Bauxit nach dem Bayer-Verfahren (nasser Ausschluß) relevant sind.

(b) Beschreiben Sie (Gleichung, Skizze, Anlage, Bedingungen) die Gewinnung von elementarem Aluminium aus diesem reinen Aluminiumoxid.

(c) Aluminiumalkyle lassen sich über zwei wichtigen Basisreaktionen der metallorganischen Chemie herstellen. Formulieren Sie typische Reaktionsgleichungen für die Herstellung per

i. oxidativer Addition

ii. Metathese

Geben Sie die Valenzstrichformel für 'Trimethylaluminium' an und erläutern Sie die Bindungssituation in Stichworten.

⑥ Die **Lanthanoide** Cer, Europium und Gadolinium treten in ihren einfachen stabilen Salzen in jeweils einer anderen Oxidationsstufe auf.

(a) Nennen Sie diese Oxidationsstufe und begründen Sie deren Stabilität aus der Elektronenkonfiguration/Stellung im Periodensystem

i. Ce:

ii. Eu:

iii. Gd:

(b) Nennen Sie für diese drei Lanthanoide jeweils einen für die praktische Anwendung wichtigen Stoff (chemische Zusammensetzung, Eigenschaft, Anwendungsbereich).

i. Ce:

ii. Eu:

iii. Gd:

(c) Die meisten Lanthanoide werden technische über eine 'Solventextraktion' getrennt.

i. Skizzieren Sie den Komplex, der für die Trennung hergestellt wird (Hinweis: Nach Auflösen der Oxide in Salpetersäure wird 'Tributyl-Phosphat' (TBP) zugesetzt und es entsteht ein Neutralkomplex mit Gesamtkoordinationszahl 9!)

ii. Skizzieren Sie einen der in Reihe geschalteten Extraktionsapparate und erklären Sie in Stichworten die Funktionsweise.

7 Das Metall **Caesium** bildet zahlreiche, sehr verschiedene Oxide.

(a) Welche Verbindungsklasse liegt vor und wie ist die Bindungssituation darin?

i.  $\text{Cs}_2\text{O}$

ii.  $\text{CsO}_2$

iii.  $\text{Cs}_3\text{O}$

iv.  $\text{CsO}_3$

(b) Alle Oxide reagieren heftig mit Wasser. Formulieren Sie die zugehörigen Reaktionsgleichungen stöchiometrisch exakt für:

i.  $\text{Cs}_2\text{O}$ :

ii.  $\text{CsO}_2$ :

iii.  $\text{Cs}_3\text{O}$ :

(c) Geben Sie in Stichworten zwei Möglichkeiten zum qualitativen analytischen Nachweis von Caesium an:

i. chemisch:

ii. spektroskopisch:

(d) Skizzieren Sie die Kristallstrukturen von  $\text{CsCl}$  und  $\text{NaCl}$ . Begründen Sie die Unterschiede.

8 Metalle kommen sehr häufig als **Sulfide** vor, die *Kiese*, *Glanze* oder *Blenden* genannt werden.

(a) Welche Oxidationsstufen haben die Metall-Kationen in den folgenden Mineralen. Begründen Sie deren Stabilität aus der Stellung dieser Metalle im Periodensystem sowie ggf. der vorliegenden Koordination des Ions.

i. Cooperit (PtS)

ii. Bleiglanz (PbS)

iii. Zinkblende (ZnS)

iv. Pyrit (FeS<sub>2</sub>)

v. Molybdänit (MoS<sub>2</sub>)

(b) Aus Chalkopyrit (CuFeS<sub>2</sub>) wird in einem mehrstufigen Prozess elementares Kupfer hergestellt. Ergänzen Sie hierzu die Reaktionsgleichungen stöchiometrisch exakt.

