

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 Chemie der Metalle (AC-II)</p>
--

03.08.2021

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 **Prinzipien**, die den genannten technischen **Trennverfahren von** vergesellschaftet vorkommenden **Metallen/Metallerzen** zugrunde liegen. Geben Sie jeweils auch ein Beispiel zur Veranschaulichung.

(a) Flotation

(b) Solventextraktion

(c) Bayer-Verfahren

(d) Reinigungs-Elektrolyse

② **Nickel(II)-Ionen** bilden quadratisch-planare, tetraedrische und oktaedrische Komplexe. Diese wurden im Versuchsvideo gezeigt.

(a) Erläutern Sie durch Angabe der Reaktionsgleichungen und Beobachtungen die Reaktionsfolge, bei der entsprechende Komplexe gezeigt wurden. Benennen Sie die Produkt-Komplexe mit der korrekten Nomenklatur. Welche Farben und magnetischen Eigenschaften haben sie jeweils?

i. Auflösen von festem Nickelsulfat in konzentrierter Salzsäure.

ii. Verdünnen der Lösung.

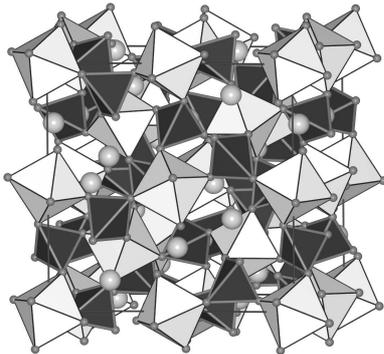
iii. Zugabe von Dimethylglyoxim (*dmg* oder 'DADO') (mit Valenzstrichformel des Produktes bitte!)

(b) Zeichnen Sie ein Energieniveaudiagramm für die Lage der *d*-Orbitale im bei (a) iii. gebildeten Ni(II)-Komplex und begründen Sie exemplarisch die Lage des $d_{x^2-y^2}$ -Niveaus.

(c) Worauf beruhen die Farben der Produkt-Komplexe aus ii. und iii. bei (a)?

③ Das häufigste Seltenerd-Element ist das **Cer**.

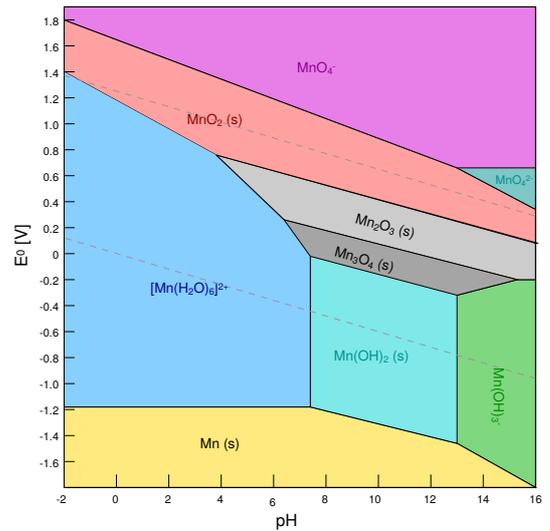
- (a) Nennen Sie (mit Formel und Namen) eine Mineral, das Cer enthält.
- (b) Die Abtrennung des Cers von den übrigen Lanthanoiden (Ln) gelingt auf Basis seiner charakteristischen Redox Eigenschaften. Beschreiben Sie das Trennprinzip.
- (c) Skizzieren Sie die Struktur des Cer-Komplexes im Salz $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$. Welche Koordinations-Zahl und -Geometrie liegen vor? Geben Sie den korrekten Namen für das Komplex-Ion an.
- (d) CeO_2 wird als hochschmelzende Keramik (z.T. Tiegel) verwendet. Welchen Strukturtyp vermuten Sie für diese Verbindung? Worauf beruht der hohe Schmelzpunkt?
- (e) YAG:Ce war einer der ersten Leuchtstoffe für weisse, sog. 'LuCo'-LEDs.
- i. Geben Sie die Summelformel von 'YAG' an und erläutern Sie die Zusammensetzung und das Strukturprinzips anhand der Abbildung der Struktur links.



- ii. Beschreiben Sie in Stichworten und mit einer Prinzipskizze die Funktionsweise einer solchen LED.
- iii. Welcher elektronische Übergang sind für die Leuchtstoffeigenschaft von YAG:Ce relevant?

- 4 Die pH-abhängige Redoxchemie von **Mangan** in wässrigen Systemen kann dem sog. *Pourbaix*-Diagramm entnommen werden. 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 $\text{Mn}(\text{OH})_2$



Formulieren Sie für folgenden Reaktionen die stöchiometrisch exakten Reaktionsgleichungen und verifizieren Sie den Ablauf der Reaktion anhand des *Pourbaix*-Diagramms (Produkte + Edukte, mit a-f bezeichnet, eintragen).

- (a) Umsetzung einer stark basischen Permanganat-Lösung mit Natrium-Perborat (Hinweis: als aktives Reagenz kann H_2O_2 formuliert werden.)
- (b) Manganometrische Titration von Eisen(II) im Sauren.
- (c) Entladen eines Leclanché-Elements (konventionelle Mn/Zn-Batterie).
- (d) Auflösen von elementarem Mangan in verdünnter Salzsäure.
- (e) Zugabe von Natronlauge zur Lösung aus (d). Es fällt ein weisslicher Niederschlag aus.
- (f) Bei Anwesenheit von Sauerstoff färbt sich dieser Niederschlag aus (e) braun.

⑤ Die **kubisch dichteste Kugelpackung** ist eine der wichtigsten Strukturen der gesamten Metall(ionen)-Chemie.

(a) Skizzieren Sie eine kubisch dichteste Kugelpackung und zeichnen Sie die Positionen der Oktaeder- und Tetraederlücken ein.

(b) Welches Koordinationspolyeder haben die Packungsatome selber? Fertigen Sie eine Skizze an, die das Polyeder in der Elementarzelle zeigt (Tipp: Dazu braucht man 2 Elementarzellen).

(c) Bestimmen Sie anhand der Skizze aus (a) die Zahl der Atome und der beiden Lückenarten.

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

i. ... der Hälfte der Oktaederlücken:

ii. ... aller Tetraederlücken:

iii. ... von $1/3$ der Oktaederlücken:

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

(e) Perowskite (z.B. BaTiO_3) bilden ebenfalls eine kubische Struktur. Skizzieren Sie eine Elementarzelle. Welche Koordinationszahlen haben die beiden Metall-Ionen? Welchen Bezug hat diese Struktur zu einer dichtesten Kugelpackung?

6 Viele Metalle kommen als einfache **Carbonate** in der Natur vor, so dass die entsprechenden Minerale technisch vielfältig genutzt werden. Formulieren Sie jeweils die stöchiometrischen Reaktionsgleichungen.

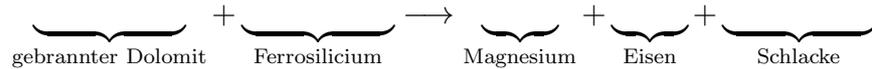
(a) Für die elektrolytische Gewinnung von Magnesium wird *Magnesit* (MgCO_3) in drei Schritten aufgearbeitet:

i. Brennen:

ii. Carbochlorierung:

iii. Elektrolyse:

(b) Alternativ kann Magnesium auch chemisch durch Reduktion von gebranntem *Dolomit* ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) mit 'Ferrosilicium' (FeSi) erhalten werden.



(c) *Calcit* ('Kalk') wird zur Herstellung von Zementklinker (2 Produkte!) mit Quarz auf $1500\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt.

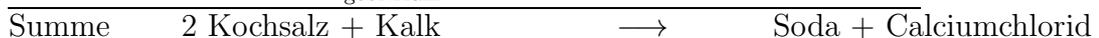
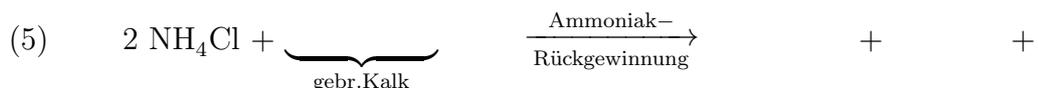
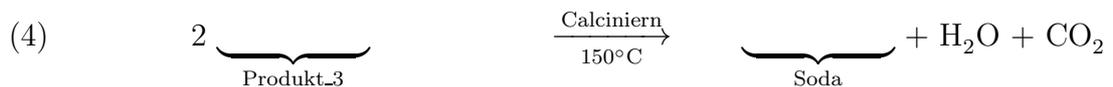
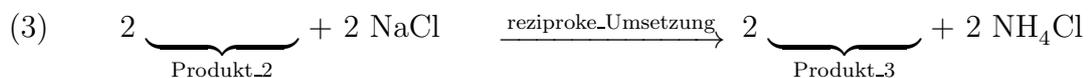
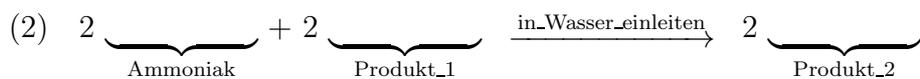
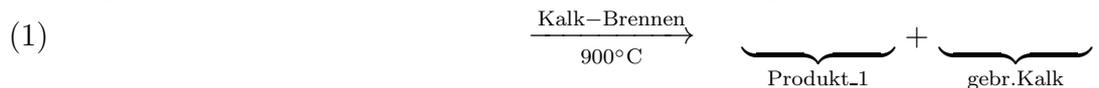
(d) Gebrannter und gelöschter *Calcit* dient als 'Mörtel' in Innenräumen:

i. Kalk brennen:

ii. Kalk löschen:

iii. Aushärten von gelöschtem Kalk:

(e) Natriumcarbonat (*Soda*) kommt in der Natur nicht in ausreichend grossen Mengen vor und wird daher technisch nach dem *Solvay*-Prozess erhalten. Ergänzen Sie die Gleichungen für die fünf Teilprozesse der Soda-Herstellung.



(f) Nennen Sie zwei wichtigen Anwendungsbereiche für *Soda* und *Pottasche*.

⑧ **Al** und **Au** sind zwei wichtige, sogar isotype Gebrauchsmetalle, die beide dreiwertige Ionen bilden, aber in der Spannungsreihe fast maximal auseinander liegen.

(a) Al muss daher aufwändig aus dem Oxid Al_2O_3 gewonnen werden. Beschreiben Sie das Prinzip der technischen Al-Gewinnung, inkl. schematischer Darstellung der Anlage.

(b) Au kommt dagegen in der Natur vor und muss, z.B. durch 'Cyanid-Laugerei' nur noch aufgereingt werden. Formulieren Sie die zugehörigen Reaktionsgleichungen.

(c) Die chemischen Eigenschaften von reinem Al wurden im Experiment gezeigt. Formulieren Sie jeweils die Reaktionen von Al mit

- verd. HCl:
- verd. NaOH:
- konz. HNO_3 :

(d) Beide Metalle bilden dreiwertige Kationen und formelmässig gleiche Halogenide $M_2\text{Cl}_6$. Skizzieren Sie die beiden Dimere und begründen Sie die Stabilität der Oxidationsstufe +III aus der Struktur und der Bindungssituation/Elektronenkonfiguration.

Al_2Cl_6 :

Au_2Cl_6 :

(e) Von Au kennt man darüber hinaus auch die Kationen Au(I) und Au(V).

- $\text{Au}^{\text{V}}\text{F}_5$ bildet ebenfalls Dimere. Machen Sie einen – wieder mit der Elektronenkonfiguration begründeten – Strukturvorschlag.

- $\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}$ bildet dagegen eine Kettenstruktur. Lassen Sie sich vom Aufbau isoelektronischer Hg-Spezies anregen und skizzieren sie die vorliegende Struktur (mit Angaben zu den Winkeln innerhalb der Kette).