

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:

---

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

02.10.2020

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 Funktion und Einsatz der in der Prozessierung von Metallen und Metallverbindungen eingesetzten **technischen Apparate**.

(a) Drehrohrofen

(b) Konverter

(c) Flotationszelle

(d) Downs-Zelle

② **Cobalt** kommt sowohl zwei- als auch dreiwertig vor.

(a) In zwei Hochtemperatursynthesen wurde die Herstellung farbiger keramischer Materialien (Pigmente) gezeigt, die Co(II) in tetraedrischer Koordination enthalten.

i. Nennen Sie die Summenformeln und den Strukturtyp von ...

- ... 'Thenards-Blau'
- ... 'Rinmanns Grün'

ii. Warum ist es wichtig für die Farbigkeit, dass Co(II) in tetraedrischer Umgebung vorliegt?

iii. Welches Produkt (mit welcher Farbe und welchem Strukturtyp) entstehen, wenn man für die o.g. Schmelzreaktionen zu viel Cobalt einsetzt?

(b) Die meisten einfachen oktaedrischen *Werner*-Komplexe enthalten dagegen Cobalt(III).

i. Begründen Sie, warum diese Oxidationsstufe hier so deutlich bevorzugt ist.

ii. Skizzieren Sie alle Isomere des Komplex-Kations  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$  ( $\text{en}$ =ethyldiamin) und benennen Sie diese jeweils korrekt.

③ In den Versuchen zur Vorlesung (diesmal nur Videos) haben wir einige sehr **exotherme Reaktionen** gezeigt. Formulieren Sie zu den beschriebenen Reaktionen die Gleichungen (bitte stöchiometrisch genau).

(a) Reaktion von Eisenoxid mit elementarem Aluminium (nach Zündung)

(b) Verbrennen von elementarem Kalium an Luft

(c) Reaktion von Aluminium mit Natronlauge

(d) Reaktion einer basischen Lösung von Oxido-Ferrat(VI) mit Wasser

(e) Reaktion von elementarem Calcium mit Wasser

(f) Reaktion von wasserfreiem Aluminiumchlorid mit Wasser

(g) Zersetzung von festem Ammoniumdichromat (nach Zündung)

(h) Reaktion von gebranntem Kalk mit Wasser

- ④ **Mangan** und **Magnesium** haben zwar einige Ähnlichkeiten, letztlich bestimmen aber doch die deutlichen Unterschiede Chemie und Verwendung.
- (a) Begründen Sie aus der Elektronenkonfiguration der beiden Elemente, warum beide einheitlich zweiwertige Kationen bilden und z.B. als Monoxide [ $MO$ ; s. (d), (e)] oder einfache Carbonate ['Spate',  $MCO_3$ , (b) und (c)] vorkommen.
- (b)  $MnCO_3$  hat eine blass-rosa Farbe ('Himbeerspat'). Worauf basiert die Färbung?
- (c)  $MgCO_3$  (Magnesit) wird zur Magnesium-Gewinnung eingesetzt. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen der drei Prozess-Schritte:
- Brennen von Magnesit:
  - Carbochlorierung:
  - Elektrolyse:
- (d) Welche magnetischen Eigenschaften erwarten Sie für die Monoxide (beide NaCl-Typ)?
- (e) Welche praktischen Bedeutungen hat  $MgO$  und worauf basieren die Anwendungen jeweils?
- (f) Beim Verbrennen der beiden Elemente an Luft entstehen die gleichen Stickstoffverbindungen, aber unterschiedliche Sauerstoffverbindungen. Formulieren Sie die zugehörigen Reaktionsgleichungen:
- + $N_2$ :
- + $O_2$ :
- (g) Beschreiben Sie (mit Reaktionsgleichung) die Bedeutung von Mangandioxid im Leclanché-Element (konventionelle Batterie).

5 Metalle bilden sehr unterschiedliche Verbindungen mit Kohlenstoff ('**Carbide**').

(a) Calciumcarbide ist ein typisches salzartiges Carbide.

i. Formulieren Sie die technische Herstellung sowie die Reaktion mit Wasser.

ii. Beschreiben Sie den prinzipiellen Aufbau der Struktur.

(b) Das Carbide von Lithium,  $\text{LiC}_6$ , ist als Elektrodenmaterial essentiell.

i. Beschreiben Sie die elektrochemische Herstellung von  $\text{LiC}_6$ . (Spannungen, Lösungsmittel etc.).

ii. Skizzieren Sie wieder den prinzipiellen Aufbau der Struktur. Welche Koordinationszahlen haben Li und C?

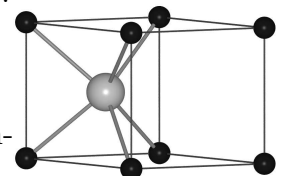
iii. Formulieren Sie die Grundgleichung für den Entladevorgang eines Li-Ionenakkus.

(c) Aluminiumcarbide ist eines der wenigen Metallcarbide, das mit Wasser Methan freisetzt. Formulieren Sie diese Reaktion (stöchiometrisch genau).

(d) Beschreiben Sie die Bedeutung von  $\text{Fe}_3\text{C}$  bzw. des in Eisen gelösten Kohlenstoffs für die Eigenschaften von Stahl. Welche Koordinationszahl hat der Kohlenstoff hier?

(e) Rechts sehen Sie die hexagonale Elementarzelle von Wolframcarbide, WC.

i. Welche Koordinationszahl und -polyeder haben W und C hier?



ii. Welche Eigenschaft und daraus resultierende praktische Anwendung hat WC?

- ⑥ Form, Symmetrie, Ausdehnung und energetische Lage der **d-Orbitale** bestimmen die gesamte Chemie der Übergangsmetalle.
- (a) Skizzieren Sie ein  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital' (mit Vorzeichen der Wellenfunktion und korrekter Orientierung im kartesischen Koordinatensystem).
- (b) Wo liegt das zugehörige Energieniveau dieses Orbitals (in Relation zur gemittelten Lage aller  $d$ -Orbitale) im oktaedrischen, tetraedrischen und im quadratisch-planarem Ligandenfeld? Begründen Sie Ihre Aussage exemplarisch für das oktaedrische Ligandenfeld.
- (c) In einer Versuchsreihe haben wir Ni(II)-Komplexe mit den drei Geometrien aus (b) gezeigt. Formulieren Sie jeweils die Produkte. Welche Farben und welche magnetischen Eigenschaften haben sie?
- Auflösen von  $\text{NiSO}_4$  in Wasser:
  - Zugabe von konzentrierter Salzsäure:
  - Fällung von Ni(II) mit Dimethylglyoxim, *dmg* ('DADO'):
- (d) Geben Sie für das letzte Produkt aus (c) die vollständige Valenzstrichformel an und beschreiben Sie die Anordnung der Komplexe in der Kristallstruktur.
- (e) Das sog. *Krogmann'sche Salz*,  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Br}_{0.3}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , hat eine sehr ähnliche Packung der Komplexe im Kristall. Es bildet Nadeln mit metallischer Leitfähigkeit entlang der Nadelachse. Worauf beruht diese Eigenschaft?  
(Hinweis: Orbitalbesetzung und die Anordnung der Pt-Ionen zueinander betrachten!)

7 Viele Metalle und Metallverbindungen kristallisieren in **kubischen Strukturtypen**. Skizzieren Sie die Elementarzellen der genannten Kristallstrukturen, benennen Sie das Koordinationspolyeder des/der Metall-Atoms/Ions und nennen Sie je eine weitere Verbindung dieses Strukturtyps.

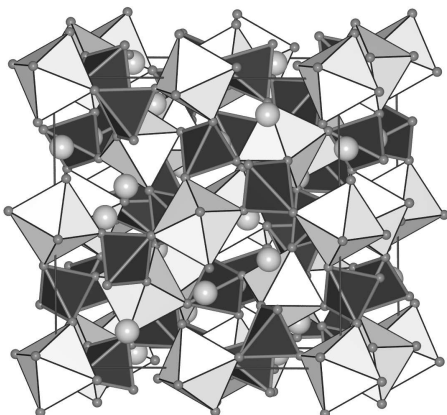
(a) Caesiumchlorid-Typ

(b) Wolfram-Typ

(c) Zinkblende-Typ

(d) Perowskit-Typ

(e) Granat-Typ  
(Bitte Atome bezeichnen und die Summenformel aus der Struktur ableiten).



⑧ Einige **Mineralien und Materialien** enthalten Metall-Ionen in geringer Menge (als 'Dotierstoff') in einer 'Wirtsstruktur'. Geben Sie für die genannten Stoffe ggf. die Summenformel des Wirts an. Begründen Sie die Oxidationsstufe des Dotierstoff-Ions aus der Stellung des Metalls im Periodensystem und ggf. der Koordinationszahl. Welche praktische Bedeutung hat das Material?

(a) Rubin

(b) Smaragd (Beryll mit Cr-Dotierung)

(c)  $\text{YBO}_3:\text{Eu}$

(d) BAM:Eu (Wirt:  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ )

(e) YAG:Ce [s. auch Aufgabe 7(e)]

(f) Zirkonia:Ce (CZ:Ce)

(g) Saphir (Korund mit Fe/Ti-Dotierung)

- im Grundzustand

- nach optischer Anregung (blaue Farbe nach M-M-CT!)