

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

27.09.2023

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 Beschreiben Sie die folgenden **Begriffspaare** und nennen Sie jeweils konkrete **Beispiele**.

(a) starker \leftrightarrow schwacher Ligand

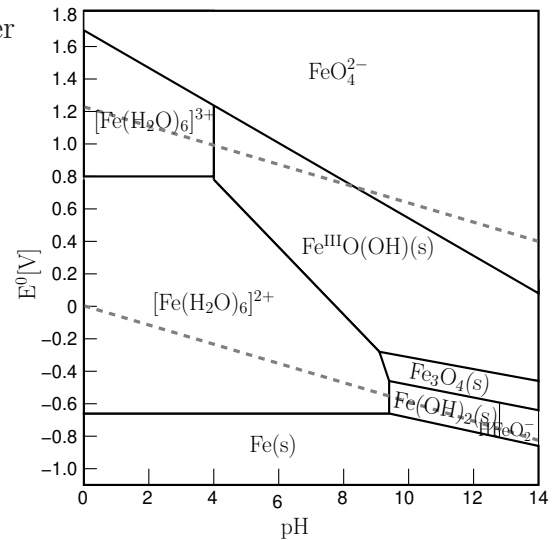
(b) Para- \leftrightarrow Dia-Magnetismus

(c) Halb- \leftrightarrow Supra-Leiter

(d) Kuboktaeder \leftrightarrow Antikuboktaeder

② Die pH-abhängige Redoxchemie von **Eisen** in wässrigen Systemen kann dem POURBAIX-Diagramm entnommen werden.

(a) Begründen Sie die breiten Stabilitätsfelder von FeO_4^{2-} und $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.



(b) Formulieren Sie für folgenden Reaktionen von Eisen die stöchiometrisch exakten Reaktionsgleichungen und verifizieren Sie den Ablauf der Redox-Reaktion anhand des POURBAIX-Diagramms.

i. Eisen(III)-Ionen lassen sich nur im Säuren quantitativ z.B. mit Zn ($\epsilon = -0.76 \text{ V}$ bei $\text{pH}=0$) zu Fe^{2+} reduzieren.

ii. Das tiefviolette Tetraoxidoferrat(VI)-Ion kann unter stark basischen Bedingungen mit Hypochlorit ($\epsilon = +1.5 \text{ V}$) z.B. aus Fe(III)-Sulfat, hergestellt werden.

iii. Im Neutralen reagiert FeO_4^{2-} in heftiger Reaktion zu Fe(III)-Hydroxid.

iv. Elementares Eisen läßt sich bei keinem pH-Wert elektrolytisch gewinnen.

(c) Wie verschiebt sich das Redoxpotential $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ bei Anwesenheit von Cyanid-Ionen? Begründen Sie ihre Aussage.

③ Das Element **Rubidium** ist nach seiner rot-violetten (rot + blau!) Flammenfarbe benannt.

(a) Begründen Sie anhand eines Energieniveau-Diagramms die Flammenfarbe.

(b) Welcher weitere analytischer Nachweis des Elementes (außer der Flammenfarbe) ist möglich? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.

(c) Elementares Rubidium ist extrem reaktiv. Formulieren Sie die Reaktionen

- mit Wasser:
- mit trockener Luft:

(d) Mit Sauerstoff bildet Rubidium eine ganze Reihe Verbindungen mit unterschiedlichen Rb:O-Verhältnissen. Zu welcher Verbindungsklasse gehören diese? Beschreiben Sie jeweils den Aufbau/die Struktur und formulieren Sie die Reaktion mit Wasser.

1:3

1:2

1:1

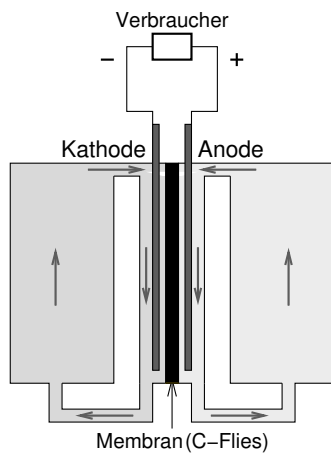
2:1

9:2

(e) Rubidiumchlorid kristallisiert nicht im NaCl-Typ. Begründen Sie dies anhand der Skizze der beiden Strukturtypen (Elementarzelle, Koordination von Anionen und Kationen).

- ④ Metalle in verschiedenen Oxidationsstufen sind entscheidend für die elektrochemische **Energiespeicherung** in Batterien und Akkumulatoren.

(a) Die Abbildung zeigt den Aufbau einer *Vanadium-Redox-Flow-Batterie*.



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

- Anode:

- Kathode:

(b) Beschreiben Sie in Stichworten (Reaktionsgleichung, Elektrolyt, Spannung) die Funktion eines *Lithium-Ionenakkus*. Skizzieren Sie schematisch die Festkörperstrukturen der beiden Elektrodenmaterialien.

(c) Formulieren Sie die Entladereaktion eines sog. *LFP-Akkus*. Hier besteht die Kathode aus LiFePO_4 , das Anodenmaterial ist identisch mit dem eines Li-Ionenakkus [s. (b)].

(d) Ein LECLANCHÉ-ELEMENT (konventionelle Mn/Zn-Batterie) ist nicht wiederaufladbar. Formulieren Sie (stöchiometrisch genau) die Entladereaktion.

⑥ Bei den folgenden vorgeführten **Versuchen** haben sich aus wässriger Lösung schwerlösliche **Niederschläge** gebildet.

(a) Formulieren Sie (ggf. mit den Valenzstrichformeln der Liganden) die zugehörigen Reaktionsgleichungen.

i. Zugabe von Diacetyldioxim zu einer Nickel(II)-Salzlösung.

ii. Zugabe von Ammoniak zu einer Quecksilber(I)-Salzlösung.

iii. Zugabe eines Reduktionsmittels (z.B. eines reduzierenden Zuckers) zu einer tartrat-haltigen Cu(II)-Salzlösung (nur anorganische Teilgleichung).

iv. Zugabe von Schwefelsäure zu einer Ca(II)-Salzlösung.

v. Zugabe einer 'Perborat'-Lösung zu einer Permanganat-Lösung.
(Hinweis: Formulieren Sie die Gleichung mit Wasserstoffperoxid.)

(b) Benennen und begründen Sie anhand der Faktoren, die für die Löslichkeiten von Salzen wichtig sind, die Löslichkeitsunterschiede zwischen:

- Ca(OH)_2 und Ba(OH)_2

- LiCl und NaCl

- AgCl und NaCl

⑦ **Zweiwertige Kationen** sind häufig und für die verschiedensten Metalle stabil.

- (a) Begründen Sie aus der Elektronenkonfiguration der genannten Elemente, warum sie z.B. in wässriger Lösung zweiwertige Kationen bilden.

Mn:

Mg:

Zn:

Cu:

Eu:

- (b) Nennen Sie für drei der Metalle aus a) je ein Mineral (Formel und Mineralname), in dem das Metall-Ion zweiwertig ist.

i.

ii.

iii.

- (c) Nennen Sie für drei der Metalle aus a) je ein Mineral (Formel und Mineralname), in dem das Metall-Ion nicht zweiwertig ist.

i.

ii.

iii.

- (d) Im Fall von Europium wird die Zweiwertigkeit zur Trennung von seinen Begleitelementen ausgenutzt. Beschreiben Sie die Isolierung von Eu aus dem Mineral Bastnäsit.

- (e) Die beiden Leuchtstoffe $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ (BAM:Eu) und $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ enthalten Europium ebenfalls in verschiedenen Oxidationsstufen.

i. Welche Oxidationsstufen liegen vor und welche Positionen besetzt Eu in den Salzen jeweils?

ii. Worauf beruht die Leuchtstoff-Eigenschaften und wie unterscheiden sich die Spektren der beiden Stoffe?

iii. Welche grundlegenden Anwendungen haben Leuchtstoffe? (3 Beispiele)

⑧ Zur **Gewinnung der metallischen Elemente** aus den als Mineralien vorkommenden Salzen sind generell die verschiedensten technischen Reduktionsverfahren im Einsatz.

- (a) Formulieren Sie (jeweils für ein typisches Metalle) die Reaktionsgleichungen für eine ...
- i. ... aluminothermische Reduktion.
 - ii. ... Reduktion im Hochofen.
 - iii. ... Röstreaktion (2 Teilgleichungen).
 - iv. ... Schmelzfluss-Elektrolyse (beide Elektrodenreaktionen).
- (b) Welche Voraussetzungen müssen erfüllt sein, damit ein Röstreaktionsverfahren möglich ist?
- (c) In Zukunft werden Reduktionen mit Wasserstoff angestrebt. Heute wird praktisch nur Wolfram auf diesem Weg hergestellt. Formulieren Sie die Gewinnung von Wolfram aus Scheelit (CaWO_4).
- Aufschluss mit Soda:
 - Fällern von 'Wolframsäure':
 - Brennen der 'Wolframsäure':
 - Reduktion:

Warum sind die vier Verfahren aus (a) bei Wolfram jeweils nicht möglich?

- i.
 - ii.
 - iii.
 - iv.
- (d) Welche Probleme könnten bei der Umstellung der Stahlherstellung auf diese Wasserstofftechnologie auftreten?