

Aufgabe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Punkte (je 10)										

Ich bin damit einverstanden, dass mein Klausurergebnis unter Angabe der Matrikelnummer im Web bekanntgegeben wird

<p style="text-align: center;"><b>Anorganisches Grund-Praktikum (Polyvalenter BSc/Lehramt)</b> <b>Abschlußklausur</b></p>
---

13.10.2022

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 Verweis.

- ❶ Beschreiben Sie die folgenden **Begriffe** und nennen Sie jeweils ein konkretes **Beispiel** (Verbindung, Strukturformel oder (Reaktions)gleichung).

(a) Spinverbot

(b) Pauli-Prinzip

(c) Antiferromagnetismus

(d) HSAB-Konzept

② Zum qualitativen Nachweis von Kupfer, Cobalt und Eisen kann jeweils eine **blaue Farb-reaktion** ausgenutzt werden.

(a) Formulieren Sie die entsprechenden Nachweisreaktionen für

- Kupfer:

- Eisen:

- Cobalt:

(b) Skizzieren Sie die Strukturen der farbgebenden Spezies und erläutern Sie die Gründe für die Farbigkeiten bei den o.g. Nachweisen von

- Kupfer:

- Eisen:

- Cobalt:

③ Nickel kann **gravimetrisch** auf verschiedenen Wegen quantitativ bestimmt werden.

(a) Geben Sie die Struktur und die Reaktionsweise (Reaktionsgleichung der Ni-Fällung) für die drei möglichen Fällungsmittel von Nickel(II)-Ionen an:

i. Thioacetamid

ii. Urotropin

iii. Diacetyldioxim

(b) Bei allen Fällungen sind die pH-Werte der Lösungen zu beachten.

i. Berechnen Sie für eine typische Ni(II)-Konzentration von  $10^{-2}$  mol/L den *pH*-Wert des Beginns und des Endes (Restkonzentration  $10^{-5}$  mol/L) der Fällungen mit Urotropin und Thioacetamid (H<sub>2</sub>S-Wasser bei Standardbedingungen:  $c_{\text{H}_2\text{S}} = 0.1$  mol/l; Dissoziationskonstanten:  $pK_1 = 7$ ;  $pK_2 = 13$ ;  $pK_L(\text{NiS}) = 20$ ;  $pK_L(\text{Ni(OH)}_2) = 14$ ).

ii. Auch bei der Fällung mit Diacetyldioxim ist der pH-Wert zu beachten. Begründen Sie die Auflösung des Komplexes im sauren Milieu.

(c) Welche der drei gravimetrischen Bestimmungen aus (a) ist aufgrund des gravimetrischen Faktors am genauesten (mit Begründung!).

④ Vielen qualitativen Nachweisen liegen **Reaktionsfolgen** zugrunde. Formulieren Sie jeweils stöchiometrisch genau die zwei Teilgleichungen für die genannten Nachweise. Schreiben Sie unter die jeweiligen Reaktionspartner, ob es sich bei ihnen um eine Säure, eine Base (evtl. Lewis-Säure, Lewis-Base), ein Oxidations- oder ein Reduktionsmittel handelt.

(a) ... Nitrat mittels Ring-Probe

1.

2.

(b) ... Arsenat mittels MARSH-Probe

1.

2.

(c) ... Bismut als Iodid bzw. Tetraiodidobismutat

1.

2.

(d) ... Borat (Schritt 2: Verbrennung des Produktes aus 1.)

1.

2.

⑤ **Volumetrische Bestimmungsmethoden** (Titrationsen) sind wichtige quantitative analytische Verfahren. Die *umgekehrte Titration* und die *Rücktitration* sind spezielle Varianten.

(a) Erläutern Sie anhand der komplexometrischen Bestimmung von Mn(II) das Prinzip der *umgekehrten Titration* (Reaktionsgleichungen, Endpunktsindikation, Begründung für die Verwendung der speziellen Variante)

(b) Bei der Bestimmung des Kalk-Gehaltes von Gesteinsproben wird dagegen eine *Rücktitration* verwendet: Die Probe wird in HCl aufgelöst. Unlösliche Bestandteile (z.B. andere Ca-haltige Gesteinsanteile) werden abfiltriert. Die erhaltene Lösung wird mit NaOH 'zurücktitriert'.

- Formulieren Sie die Auflösung von Kalk.
- Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Titration.
- Wieviel Kalk enthält die Gesteinsprobe, wenn sie mit 1 l Salzsäure der Konzentration 0.1 mol/l aufgelöst wird und bei der Rücktitration von 50 ml der Lösung 21 ml Natronlauge der Konzentration 0.2 mol/l benötigt werden.

⑥ **Zink, Cadmium und Quecksilber** bilden einfache, z.T. sehr farbstarke Sulfide. Die drei Salze sind jedoch nicht isotyp zueinander.

(a) Skizzieren Sie die Strukturen von ZnS, CdS (Elementarzellen) und einen Ausschnitt aus der Struktur von HgS.

(b) Wie lassen sich die Unterschiede der Strukturen aus (a) erklären?

(c) Erläutern Sie mit Hilfe einer exakt beschrifteten Skizze der Energieverteilung der Elektronen und eines Spektrums die intensive Farbe von CdS.

(d) Erläutern Sie auch die Farbänderungen, die sich für Zn- bzw. Hg-Sulfid zeigen.

(e) Nur das Element Quecksilber zeigt auch eine Redoxchemie, die wir zum Nachweis der Ionen genutzt haben. Beschreiben Sie drei weitere Reaktionen, die – zusätzlich zu den Farben des Sulfids – zum Nachweis von Quecksilber geeignet sind.

i.

ii.

iii.

- 7 Beim sog. **alkalischen Sturz** werden im Trennungsgang Al, Cr, Fe und Ti aufgetrennt.
- (a) Formulieren Sie (stöchiometrisch genau) die hierbei für die vier Ionen ablaufenden Reaktionen:
- i. Al
  - ii. Cr
  - iii. Fe
  - iv. Ti
- (b) Formulieren Sie (mit Angaben zur Farbe der Fällung/Lösung, Stöchiometrie unwichtig) je eine Nachweisreaktion für diese vier Ionen.
- i. Al
  
  - ii. Cr
  
  - iii. Ti
  
  - iv. Fe (s. Aufgabe 2)
- (c) Nennen Sie je eine praktische Anwendung für die Oxide der vier Elemente:
- i. Al
  
  - ii. Cr
  
  - iii. Fe
  
  - iv. Ti (s. Aufgabe 10)
- (d)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sind isotyp und kristallisieren alle in der Korund-Struktur, die auf einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung der Oxid-Ionen basiert. Skizzieren Sie die Anordnung dieser Ionen in der Elementarzelle. Welcher Anteil der Oktaederlücken ist mit Kationen besetzt?

- ⑧ Im Praktikum haben wir alle vier nichtradioaktiven **Halogenid**-Ionen kennengelernt und die Unterschiede in ihren Reaktivitäten zur Trennung und zum Nachweis ausgenutzt.
- (a) Beschreiben Sie Trennung und Nachweis der beiden schwersten Halogenid-Ionen, bei der die Unterschiede in den Redoxpotentialen ausgenutzt werden.
- (b) Beschreiben Sie Trennung und Nachweis der beiden mittleren Halogenid-Ionen, der ohne eine Redoxreaktion abläuft. Welche Parameter werden hier ausgenutzt?
- (c) Beschreiben Sie (mit Reaktionsgleichungen) die Abtrennung des ersten Anions der Reihe von allen anderen Halogenid-Ionen und dessen analytischen Nachweis.
- (d) Welche Sicherheitsmassnahmen sind bei der Durchführung der Reaktion aus (c) erforderlich?
- (e) Skizzieren Sie die Valenzstrichformeln der Interhalogen-Verbindungen  $\text{ICl}_3$  und  $\text{BrF}_3$ .

9 Bei den **Nichtmetall-Dioxi**den handelt es sich um einfache, meist gasförmigen Molekülverbindungen mit kovalenter Bindung.

(a) Die Dioxide  $\text{NO}_2$ ,  $\text{ClO}_2$  und  $\text{PO}_2$  ( $=\text{P}_4\text{O}_8$ ) sind gemischte Anhydride einfacher Sauerstoffsäuren. Skizzieren Sie deren Valenzstrichformeln und machen Sie Angaben zum räumlichen Bau (Bindungswinkel):

$\text{NO}_2$ :

$\text{ClO}_2$ :

$\text{PO}_2$ :

(b) Formulieren Sie (stöchiometrisch genau) die Reaktion der drei Dioxide mit Wasser.

$\text{NO}_2$ :

$\text{ClO}_2$ :

$\text{PO}_2$ :

(c) Welcher Reaktionstyp liegt bei den Reaktionen unter (b) vor?

(d) Beschreiben Sie den Nachweis der beiden Anionen, die sich im Fall von  $\text{NO}_2$  nebeneinander (!) bei der Reaktion unter (b) bilden.

Anion 1:

Anion 2:

(e) Formulieren Sie auch den qualitativen analytischen Nachweis der einfachen Dioxide ...

$\text{SO}_2$ :

$\text{CO}_2$ :

⑩ **Metall-Dioxide** sind dagegen meist schwerlösliche Feststoffe mit ionischer Bindung.

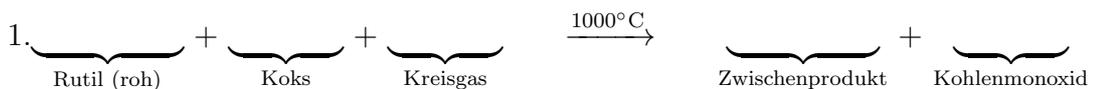
(a) Die Dioxide  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  lassen sich durch vier verschiedene Aufschlüsse in Lösung bringen. Formulieren Sie, jeweils stöchiometrisch exakt ...

- ... den sauren Aufschluss von  $\text{TiO}_2$ .
- ... den Freiburger-Aufschluss von  $\text{SnO}_2$ .
- ... die Oxidationsschmelze von  $\text{MnO}_2$ .
- ... den basischen Aufschluss von  $\text{SiO}_2$ .

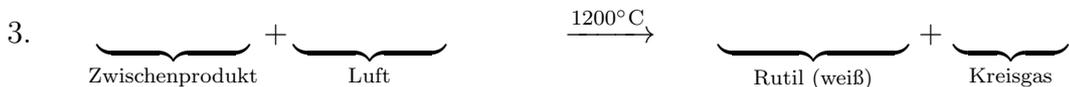
(b) Beschreiben Sie (mit Reaktionsgleichung) die besondere Eigenschaft von  $\text{PbO}_2$  beim Einsatz dieses Dioxids ...

- ... zum qualitativen Nachweis von Mangan.
- ... im Bleiakku.

(c) Rutil wird als Weißpigment nach dem Chlorid-Verfahren von Eisen-Verunreinigungen befreit. Dazu wird ein flüchtiges Zwischenprodukt destillativ gereinigt und anschließend im Luftstrom wieder zersetzt. Ergänzen Sie stöchiometrisch genau die Gleichungen der hierbei ablaufenden Reaktionen (nur Ti-Komponenten):



2. Destillative Reinigung des gasförmigen Zwischenproduktes



(d) Das Dioxid  $\text{VO}_2$  wird als Katalysator bei der Schwefelsäureherstellung genutzt. Beschreiben Sie in Stichworten (mit Reaktionsgleichungen) diese wichtige Anwendung eines Dioxids.