

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>
--

09.08.2022

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 entsprechenden Verweis.

- ❶ Beschreiben Sie in Stichworten die **Eigenschaften** und **Anwendungen** der folgenden praktisch wichtigen Materialklassen und nennen Sie ein typisches **Beispiel** einer Metallverbindung (Summenformel) mit diesen Eigenschaften.

(a) Halbleiter

(b) Supraleiter

(c) Permanentmagnet

(d) Hochtemperaturkeramik

② Die farbigen Chlorido/Aqua-Komplexe von **Cobalt** wurden im Versuch 'Geheimtinte' gezeigt und waren früher auch als Indikator in Trockenmitteln in Verwendung.

- (a) Formulieren Sie (stöchiometrisch genau) die beim Eindunsten einer HCl-sauren Lösung von Cobaltchlorid ablaufende Reaktion.
- (b) Begründen Sie die Unterschiede in den Koordinationszahlen des Edukt- und des Produkt-Komplexes.
- (c) Erläutern Sie (mit vollständigen Skizzen der *d*-Elektronenkonfigurationen) die Unterschiede in den Farbintensitäten anhand der drei wichtigen Auswahlregeln für optische Übergänge.

Edukt-Komplex

Produkt-Komplex

Cobalt bildet auch zahlreiche farbige Festkörperverbindungen, die z.B. als Pigmente eingesetzt werden können und ebenfalls in Versuchen gezeigt wurden.

- (d) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen zur Herstellung von
- i. THENARDS-Blau:
 - ii. RINMANNS-Grün:
- (e) Welches Produkt, mit welcher Farbe und Struktur, entsteht, wenn bei den Reaktionen mit einer zu hohen Cobalt-Konzentration gearbeitet wird? Worauf basiert die Farbigeit bei diesem Produkt?

③ Elementares **Calcium** ist (wie z.B. auch Eisen) polymorph und kristallisiert abhängig von der Temperatur sogar in allen drei einfachen Metallstrukturtypen.

(a) Skizzieren Sie die Elementarzellen der drei polymorphen Formen von Calcium. Welche Koordinations-Zahl/-Polyeder liegt jeweils vor?

Ca-I

Ca-II

Ca-III

(b) Sortieren Sie die Gitterparameter a der drei Formen nach ihrer Größe und begründen Sie Ihre Angabe in Stichworten.

Auch Calcium-Ionen in Salzen weisen recht variable Koordinations-Zahlen auf.

(c) Welche Koordinations-Zahl/-Polyeder liegt für die Ca-Ionen vor in

- i. CaF_2 : (bitte mit Skizze der Elementarzelle \Downarrow)
- ii. CaCl_2 (verzerrter Rutil-Typ):
- iii. CaTiO_3 : (wieder mit Skizze der Elementarzelle)

Skizze der Elementarzelle von CaF_2

Skizze der Elementarzelle von CaTiO_3

- ④ **Chelat**-Liganden bilden sehr stabile Metall-Komplexe, die wir auch in einigen Versuchen gezeigt haben.
- (a) Definieren Sie den Begriff „Chelatkomplex“.
- (b) Skizzieren Sie den im Versuch gezeigten violetten 'en'-Komplex von Ni(II).
- (c) Begründen Sie kinetisch und thermodynamisch die grosse Stabilität von Chelatkomplexen am Beispiel der Bildung des Komplexes aus (b).
- (d) Bei der FEHLING-Probe auf reduzierende Zucker wird Tartrat als Chelatligand eingesetzt. Skizzieren Sie die Valenzstrichformel des hier wichtigen Kupfer-Komplexes und formulieren Sie die 'anorganische' Teilgleichung der Nachweisreaktion.
- (e) Neben Chelat-Liganden gibt es weitere Klassen von Liganden. Nennen Sie je ein Beispiel für einen
- i. starken Ligand.
 - ii. ambidenten Ligand.
 - iii. π -Akzeptor-Ligand
 - iv. kationischen Ligand

⑤ Die sehr elektropositiven Metalle **Natrium** und **Aluminium** lassen sich technisch nur mittels **Schmelzfluss-Elektrolyse** gewinnen.

(a) Nennen Sie die natürlich vorkommenden Rohstoffe, die zur Gewinnung dieser Elemente eingesetzt werden (Formel und Mineral-Name).

Na:

Al:

(b) Skizzieren Sie die Elektrolysezelle für die Gewinnung EINES der beiden Elemente Ihrer Wahl und nennen Sie die wichtigsten physikalischen Betriebsparameter sowie Materialien und Schmelzzusammensetzung.

Na oder Al:

(c) Formulieren Sie die Reaktionen der beiden Metalle mit Wasser

Na:

Al:

(d) ... und ihre Reaktion mit konzentrierter Natronlauge.

Na:

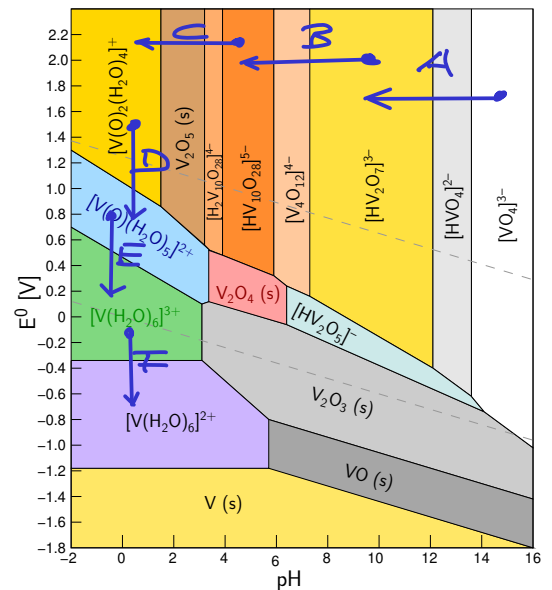
Al:

(e) Neben der Verwendung als Reduktionsmittel werden technisch auch einige wenige Verbindungen auf dem Weg über die elementaren Metalle hergestellt. Nennen Sie je 2 Beispiele für entsprechende Verbindungen:

Na:

Al:

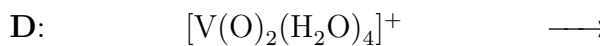
- 6 Für **Vanadium** wurden die pH-abhängigen Spezies und deren Redoxchemie in wässrigen Systemen in zwei verschiedenen farbenfrohen Versuchen gezeigt. Das zugehörige POURBAIX-Diagramm ist rechts angegeben. (Die Teilreaktionen der beiden Reaktionssequenzen sind im Diagramm eingezeichnet und mit grossen Buchstaben gekennzeichnet.)



- (a) Formulieren Sie (stöchiometrisch genau¹) die Folgereaktionen **A-B-C** (Versuch 1)



- (b) und die Folgereaktionen **D-E-F** (Versuch 2)



- (c) Skizzieren Sie die Valenzstrichformeln der Produkte von Gleichung **A** und **C**.

- (d) Benennen Sie die V-haltigen Edukt- und Produkt-Spezies der beiden Versuchsreihen nach der korrekten Komplexnomenklatur. Welche Farben haben sie jeweils?

- $[\text{VO}_4]^{3-}$
- $[\text{V}(\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$
- $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

- (e) Das Zwischenprodukt $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ gehört zur Klasse der sog. Isopolysäuren/POMs. Welches Strukturprinzip liegt diesen zugrunde?

¹gerne auch mit den unprotonierten Spezies, die wir aufgeschrieben haben

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

(a) Reaktion eines Spitzers aus elementarem Magnesium mit Luft (nach Zündung)

(b) Reaktion von Calciumcarbid mit Wasser

(c) Reaktion von Lithiumcarbid mit Wasser

(d) Verbrennen von elementarem Kalium an Luft

(e) Reaktion von elementarem Barium mit Wasser

(f) Zersetzung von festem Ammoniumdichromat

(g) Reaktion von Magnetit mit elementarem Aluminium (nach Zündung)

(h) Reaktion von wasserfreiem Aluminiumchlorid mit Wasser

⑧ **Cer und Europium** sind die chemisch und praktisch interessantesten Lanthanoid-Elemente.

(a) Nennen und begründen Sie die beiden wichtigsten Oxidationsstufen dieser Elemente.

Ce:

Eu:

(b) Nennen Sie zwei Minerale (Formel und Name), in denen diese beiden Elemente gemeinsam vorkommen.

Ce+Eu:

(c) Beschreiben Sie (mit Reaktionsgleichungen) je eine Möglichkeit zur Abtrennung der beiden Elemente von den übrigen Lanthanoiden.

Ce:

Eu:

(d) Nennen Sie ein wichtiges Anwendungsgebiet von 'Ceria'. Auf welchen Eigenschaften basiert diese Anwendung?

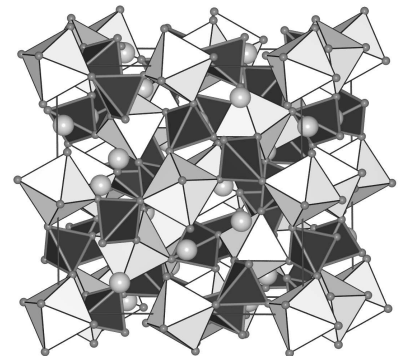
(e) Verbindungen der beiden Elemente werden als 'Leuchtstoffe' verwendet.

i. Welche physikalisch-chemische Voraussetzung müssen die Ionen eines Leuchtstoffs aufweisen?

ii. Nennen Sie zwei Anwendungen von Leuchtstoffen.

iii. 'YAG:Ce' ist bis heute der dominierende gelbe Leuchtstoff.

- Die Struktur des Wirtsgitters 'YAG' ist unten gezeigt. Bezeichnen Sie die Atome und erläutern Sie (für uns nachvollziehbar), wie sich daraus die Summenformel von 'YAG' ergibt. (Hinweis: Die NIGGLI-Formel hilft.)



- Welche elektronischen Übergänge sind für diesen Leuchtstoff relevant?

iv. $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Eu}$ ist ein wichtiger roter Leuchtstoff. Welche elektronischen Übergänge sind hier relevant?