

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

01.10.2024

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) Leuchtstoff

(b) Farbpigment

(c) Supraleiter

(d) Ionenleiter

② **Aluminium** ist eines der häufigsten Metalle, das Element wird als metallisches Material entsprechend häufig praktisch verwendet.

(a) An häufigsten kommt Aluminium in Alumo- bzw. Aluminium-Silicaten vor. Zeigen Sie anhand der genannten Al-Silicate (bitte Summenformeln dazu angeben) die Unterschiede auf und erläutern Sie den Aufbau des vorliegenden Polyanions.

i. Kalifeldspat ist ein Gerüstalumosilicat.

ii. Beryll ist ein Aluminium-Ringsilicat.

(b) Zur Herstellung von elementarem Aluminium wird allerdings Bauxit $[\text{AlO}(\text{OH})]$ verwendet. Machen Sie einen begründeten Vorschlag für die Struktur dieser Verbindung.

(c) Beschreiben Sie (mit Reaktionsgleichungen, Skizze des Apparats, Bedingungen: U , I , T) die Herstellung von Aluminium aus reinem Bauxit.

(d) Formulieren Sie stöchiometrisch genau die Reaktionen von Aluminium mit

i. 2N Natronlauge:

ii. konzentrierter Salpetersäure:

iii. verdünnter Salzsäure:

(e) Welche Vor- und Nachteile hat Aluminium als Werkstoff gegenüber Magnesium und Titan.

(f) Geben Sie (mit Reaktionsgleichung) ein praktisch wichtiges Beispiel für die Verwendung von Aluminium als Reduktionsmittel an.

- ③ Die im Periodensystem auf Cer folgenden Elemente **Praseodym und Neodym** konnten lange nicht voneinander getrennt werden und wurden daher zusammen „Didym“ genannt.
- (a) Begründen Sie, warum sich diese beiden Metalle, im Unterschied zu ihrem Nachbar Cer, so schwer voneinander trennen lassen.
- (b) Welches der beiden Elemente ist häufiger, ist also der Hauptbestandteil von „Didym“.
- (c) Heute wird für die grosstechnische Trennung eine Solventextraktion durchgeführt.
- Beschreiben Sie das Prinzip der Trennung, insbesondere auch die relevante *Ln*-Komplexverbindung.
 - Skizzieren Sie einen der in Serie geschalteten 'Mischer-Scheider' (Mixer/Settler) und erläutern Sie dessen Funktionsprinzip.
- (d) Beide Elemente werden (bis heute übrigens häufig ohne Auftrennung) in Hartmagneten verwendet. Geben Sie die Eigenschaften, Anwendungsbereiche und die chemische Formel dieses Magnetmaterials an.
- (e) Der Nachteil dieses Hartmagnetmaterials ist, neben des niedrigen CURIE-Punktes, seine Korrosionsempfindlichkeit. Formulieren Sie die bei der Korrosion ablaufende Reaktion.

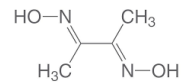
④ Ausgangspunkt für eine der bekanntesten **Nachweisreaktionen für Nickel** in der qualitativen Analyse sind wässrige Lösungen von Ni^{2+} , in denen Nickel v.a. als Komplex-Ion $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ vorliegt.

(a) Geben Sie für $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ den Namen sowie die Koordinations- und Ligandenanzahl an.

(b) Zeichnen Sie für $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ eine „Lewis-Formel“ und benennen Sie die Molekülgeometrie.

(c) Welche magnetische Eigenschaft hat $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ und wie kann man dies erklären? Wie viele gepaarte, wie viele ungepaarte *d*-Elektronen erwarten Sie pro Komplex-Molekül?

(d) In der Nachweisreaktion wird $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ nun mit einem Überschuss des Liganden *dmg*⁻ (s. Abb.) umgesetzt, wobei ein intensiv rosaroter Niederschlag entsteht. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung und begründen Sie, warum *dmg*⁻ stärker an Ni^{2+} gebunden ist als H_2O .



(e) Zeichnen Sie eine „Lewis-Formel“ des $\text{Ni}^{2+}/\text{dmg}^-$ -Komplexes und geben Sie auch hierfür Koordinations- und Ligandenanzahl an.

⑤ Die **Dioxide** ZrO_2 , TiO_2 , KO_2 , Rb_2O_2 und Rb_9O_2 sind ziemlich unterschiedlich aufgebaut und haben entsprechend sehr unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften.

(a) Beschreiben Sie in Worten (keine Bilder erforderlich!) die Strukturen von ZrO_2 und TiO_2 auf Basis dichtester Kugelpackungen und alternativ mittels kondensierter Kationenkoordinationspolyeder (KKPs).

- ZrO_2 :

- TiO_2 :

(b) Nennen Sie die Hauptanwendungen für die beiden Dioxide. Auf welchen physikalischen Eigenschaften beruhen diese?

- ZrO_2 :

- TiO_2 :

(c) Beschreiben Sie (wieder mit Worten) auch den Aufbau der drei Alkalimetall-Dioxide.

- KO_2 :

- Rb_2O_2 :

- Rb_9O_2 :

(d) Formulieren Sie (stöchiometrisch genau) deren Reaktionen mit Wasser.

- KO_2 :

- Rb_2O_2 :

- Rb_9O_2 :

⑥ **Kalkstein** (Calcit, Kalk) ist ein wichtiger Rohstoff für die Herstellung praktisch aller Calcium-Verbindungen.

(a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen zur Herstellung der folgenden technischen Calcium-Produkte aus Kalkstein. Herstellung ...

- ... der billigen Base „Kalkmilch“ (2 Teilgleichungen).

- ... von Zementklinker (2 Si- und 1 Al-Verbindung).

- ... von Calcium-, „Carbid“ (2 Teilgleichungen).

- ... von metallischem Calcium (2 Teilgleichungen).

(b) Welche weitere interessante physikalische Eigenschaft hat Calcit? Worauf beruht dieser Effekt.

(c) Formulieren Sie die Auflösung von Kalkstein (Nachweisreaktionen in der Geologie) ...

- ... in verdünnter Salzsäure.

- ... in EDTA-Lösung

(d) Kalkstein entsteht auch bei einigen technischen Prozessen. Formulieren Sie hierzu ebenfalls die Reaktionsgleichungen

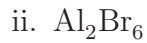
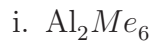
- „Carbonisierung“ von Beton (Reaktion von Portlandit).

- Aushärten von gelöschtem Kalk.

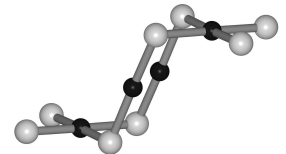
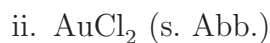
(e) Unter welchen Bedingungen entsteht, z.B. in der Geochemie, nicht die Calcit-, sondern die Aragonit-Modifikation?

7 Die Gründe für die Ausbildung **molekularer Poly-Metall-Spezies** sind vielfältig.

(a) Skizzieren Sie die Valenzstrichformeln der dimeren Metall-Verbindungen und beschreiben Sie die chemische Bindung, die Ursache für die Dimerbildung ist:



(b) Methyl-Lithium und $AuCl_2$ bilden im Festkörper Tetramere. Skizzieren Sie auch hier die Strukturen und begründen Sie den Aufbau aus der chemischen Bindung/Elektronenkonfiguration.



(c) In den Clustern der Isopolymetallate sind sogar noch mehr Metallatome enthalten.

i. Welche Eigenschaften von Metall-Kationen führen zur Stabilität dieser Art von Ionen in wässriger Lösung? Begründen Sie ihre Aussage. Beachten Sie dabei auch die pH-Abhängigkeit.

ii. Formulieren Sie als Beispiel die Reaktion des nur bei leicht sauren Bedingungen stabilen Deca-metallat-Ions $V_{10}O_{28}^{6-}$

- in stark saurer Lösung.

- in stark basischer Lösung.

⑧ **Eisen, Chrom und Aluminium** bilden dreiwertige Ionen M^{3+} und ihre Verbindungen weisen daher häufig grosse Ähnlichkeiten auf.

- (a) Die Elemente selber kristallisieren jedoch in drei unterschiedlichen Metallstrukturen. Skizzieren Sie die Elementarzellen und geben Sie Koordinationszahl und -geometrie der M -Atome an.

Fe

Cr

Al

- (b) Die α -Formen der M^{3+} -Oxide sind isotyp. Beschreiben Sie diese sehr häufige Salz-Struktur (schematische Abbildung ausreichend).

- (c) Begründen Sie, warum die γ -Form für Cr_2O_3 nicht auftritt.

- (d) Erläutern Sie die Gründe für die Farben (bitte Farbe und Intensität angeben) der drei M^{3+} -Ionen in saurer Lösung.

- (e) Formulieren Sie die u.g. bunten Nachweisreaktionen der drei Metalle und erläutern Sie auch hier die Gründe für die Farbigkeit:

i. Nachweis von Chrom als – pH-abhängig – gelbe und orange Lösung.

ii. Nachweis von Aluminium als THÉNARDS-Blau.

iii. Nachweis von Eisen mit einem intensiv roten Komplex.

iv. Nachweis von Eisen als Berliner-Blau.