

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: ☐

Abschlußklausur zur Vorlesung Chemie der Metalle (AC-II)

04.08.2025

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 **Konzepte/Begriffe** und nennen Sie jeweils ein konkretes **Beispiel** aus dem Bereich der Metalle/Metall-Verbindungen.

(a) Schrägbeziehung

(b) JAHN-TELLER-Effekt

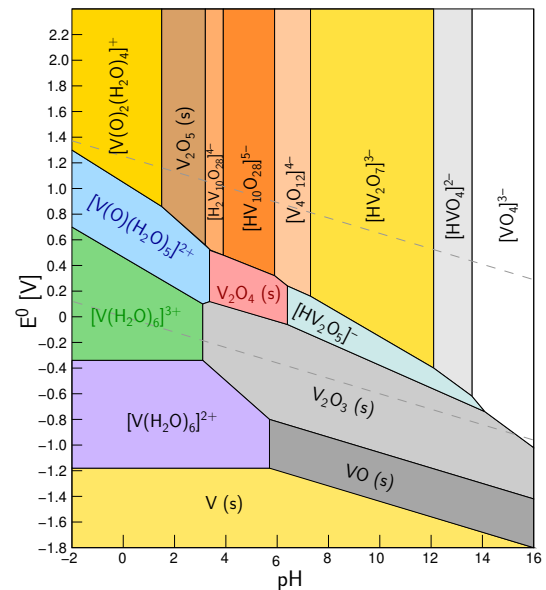
(c) HSAB-Konzept

(d) Zustandsdichte

② **Lithium** und **Caesium** sind das leichteste und das schwerste Metalle der 1. Hauptgruppe.

- (a) Beide Metalle sind isotyp. Zeichnen Sie die Kristallstruktur und geben Sie die Raumerfüllung sowie das Koordinationspolyeder der Atome an.
- (b) Die Chloride der beiden Metalle sind nicht isotyp. Skizzieren Sie auch hier die Strukturen und begründen Sie die Unterschiede.
- (c) Auch die einfachen Oxide M_2O sind nicht isotyp. Ergänzen Sie die Beschreibungen der beiden Strukturen:
- Li_2O kristallisiert im-Typ. Die Oxid-Ionen bilden eine dichteste Kugelpackung, in der Prozent der-Lücken von Li-Kationen besetzt sind.
- Cs_2O kristallisiert im anti- $CdCl_2$ -Typ. Die-Ionen bilden eine dichteste Kugelpackung, in der Prozent der-Lücken von-Ionen besetzt sind.
- (d) Nennen Sie Beispiele für die drei anderen Klassen von Sauerstoffverbindungen, die man von Cs, aber nicht von Li, kennt. Beschreiben Sie den Aufbau in Stichworten.
- i.
- ii.
- iii.
- (e) Lithium findet Verwendung von sog. 'Lithium-Ionenakkus'. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für das Laden eines solchen Akkus.
- (f) Warum ist die Verwendung von Caesium (statt Lithium) nicht sinnvoll, die von Natrium aber sehr erstrebenswert.

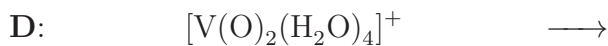
- ③ Für **Vanadium** wurden die pH-abhängigen Spezies und deren Redoxchemie in wässrigen Systemen in zwei verschiedenen farbenfrohen Versuchen gezeigt. Das zugehörige POURBAIX-Diagramm ist rechts angegeben. (Die Teilreaktionen der beiden Reaktionssequenzen sind im Diagramm eingezeichnet und mit grossen Buchstaben **A** bis **F** 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) Nennen Sie Eigenschaften und Anwendung der beiden wichtigsten V-Verbindungen:

- BiVO_4
- V_2O_5

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

- ④ Die beiden häufigsten Seltenerd-Elemente sind **Cer** und **Neodym**.
- (a) Geben Sie die Elektronenkonfigurationen (ohne innere Schalen!) der beiden Elemente an.
 - (b) Nennen Sie (mit Formel und Namen) ein Mineral, das die beiden Elemente enthält.
 - (c) Die Trennung der beiden Elemente gelingt auf Basis ihrer charakteristischen Redoxeigenschaften. Beschreiben Sie das Trennprinzip.
 - (d) Skizzieren Sie die Struktur des Nd-Komplexes $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(\text{tbp})_3]$ (tbp = Tributylphosphat). Welche Koordinations-Zahl und -Geometrie liegen vor? Welche praktische Bedeutung hat dieser Komplex?
 - (e) YAG:Ce und YAG:Nd haben sehr unterschiedliche Anwendungsbereiche.
 - i. Geben Sie die Summelformel von 'YAG' an.
 - ii. Beschreiben Sie in Stichworten und mit einer Prinzipskizze die Anwendung von YAG:Ce in einer weissen LED.
 - iii. Welche Anwendung haben Einkristalle von YAG:Nd und worauf beruht diese Verwendung (im Unterschied zu der von polykristallinem YAG:Ce)?
 - (f) $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ist mit riesigem Abstand die wichtigste Nd-Verbindung. Begründen Sie die praktische Verwendung dieser Legierung mit den vorliegenden Eigenschaften. Welche Nachteile hat dieses Material, z.B. im Vergleich zu SmCo_5 ?

⑤ Magnesia, Korund und Zirkonia sind praktisch sehr wichtige **Oxid-Keramiken**.

(a) Geben Sie die Summenformeln dieser Materialien an.

(b) Beschreiben Sie die Strukturen durch Angabe der Anordnung der Oxid-Ionen und der Umgebung der Metallionen (keine Zeichnungen!) (Hinweis: Zirkonia ist isotyp zu Fluorit).

- Magnesia

- Korund

- Zirkonia

(c) Welche Eigenschaften haben alle drei Keramiken und welche Anwendungsbereiche ergeben sich daraus jeweils?

(d) Welche Eigenschaften und Anwendungsbereiche haben grosse und ggf. dotierte Einkristalle von:

- Korund

- Zirkonia

(e) Formulieren Sie (stöchiometrisch genau) die Reaktionsgleichungen zur Herstellung von

- Korund aus natürlichem Bauxit.

- Magnesia aus Magnesit.

- Zirkonia aus Zirkon. (Fantasie wird belohnt!)

⑥ Die farbigen Chlorido/Aqua-Komplexe von **Cobalt** wurden im Versuch 'Geheimtinte' gezeigt.

- (a) Formulieren Sie (stöchiometrisch genau) die beim Eindunsten einer HCl-sauren Lösung von Cobaltchlorid ablaufende Reaktion. Welcher Reaktionstyp liegt vor?

- (b) Begründen Sie die Unterschiede in den Koordinationszahlen des Edukt- und des Produkt-Komplexes.

- (c) Benennen Sie die beiden Komplexe korrekt.

- (d) Welche magnetischen Eigenschaften haben Edukt- und Produktkomplex?

- (e) 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

⑦ Die **kubisch dichteste Kugelpackung** ist eine der wichtigsten Strukturen der gesamten Metall(ionen)-Chemie.

- (a) Skizzieren Sie die Elementarzelle einer kubisch dichtesten Kugelpackung und zeichnen Sie die Positionen der Oktaeder- und Tetraederlücken ein.
- (b) Welches Koordinationspolyeder haben die Packungsatome selber? Fertigen Sie eine Skizze an, die das Polyeder in der Elementarzelle zeigt (Tipp: Dazu braucht man 2 Elementarzellen).
- (c) Bestimmen Sie – für uns nachvollziehbar – anhand der Skizze aus (a) die Zahl der Atome und der beiden Lückenarten.
- (d) Nennen Sie die Strukturtypen der Salze, die entstehen bei der Besetzung ...
 - i. ... aller Oktaederlücken:
 - ii. ... der Hälfte der Tetraederlücken:
 - iii. ... von 1/3 der Oktaederlücken:
 - iv. ... der Hälfte der Oktaeder- und 1/8 der Tetraederlücken:
- (e) Die Legierungen CuAu und Cu₃Au sind Ordnungsvarianten (sog. 'Überstrukturen') der kubisch dichtesten Kugelpackung. Skizzieren Sie die beiden Strukturen.

⑧ **Al** und **Au** sind zwei wichtige, sogar isotype Gebrauchsmetalle, die beide dreiwertige Ionen bilden, aber in der Spannungsreihe fast maximal auseinander liegen.

(a) Während Au gediegen in der Natur vorkommt, muss Al aufwändig gewonnen werden. Beschreiben Sie das Prinzip der technischen Al-Gewinnung (aus reinem Al_2O_3), inkl. schematischer Darstellung der Anlage.

(b) Die chemischen Eigenschaften von reinem Al wurden im Experiment gezeigt. Formulieren Sie jeweils die Reaktionen von Al mit

- verd. HCl :
- verd. NaOH :
- konz. HNO_3 :

(c) Beide Metalle bilden dreiwertige Kationen und formelmässig gleiche Halogenide $M_2\text{Cl}_6$. Skizzieren Sie die beiden Dimere und begründen Sie die Stabilität der Oxidationsstufe +III aus der Struktur und der Bindungssituation/Elektronenkonfiguration.

Al_2Cl_6 :

Au_2Cl_6 :

(d) Von Au kennt man darüber hinaus auch die Kationen Au(I) und Au(V) .

- $\text{Au}^{\text{V}}\text{F}_5$ bildet ebenfalls Dimere. Machen Sie einen – wieder mit der Elektronenkonfiguration begründeten – Strukturvorschlag.

- $\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}$ bildet dagegen eine Kettenstruktur. Lassen Sie sich vom Aufbau isoelektronischer Hg-Spezies anregen und skizzieren sie die vorliegende Struktur (mit Angaben zu den Winkeln innerhalb der Kette).