

## Übungsaufgaben zur Übergangsmetallchemie

- Geben Sie eine Erklärung an, warum die Elemente der 1. Nebengruppe (Cu, Ag und Au) Edelmetalle sind und der edle Charakter mit der Ordnungszahl zunimmt, während die Elemente der 1. Hauptgruppe (Li – Fr) unedle Metalle sind und ihre Reaktivität mit der Ordnungszahl zunimmt!
- Bestimmen Sie in den folgenden Verbindungen die Oxidationszahlen der Übergangsmetallionen!
  - $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$
  - $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$
  - $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
  - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$
  - $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$
  - $\text{Mg}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2$
  - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$
  - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{NO}_2)]_2\text{SO}_4$
  - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]_2$
  - $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$
- Welche Erztypen werden geröstet? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für jeweils ein Beispiel!
- Warum ist es nicht überraschend, dass folgende Metalle in der folgenden Weise in der Natur vorkommen?
  - Gold in gediegener Form
  - Barium als Sulfat
  - Natrium als Halogenid im Meerwasser
  - Nickel als Sulfid
- Kupfer wird unter Luftausschluss nicht von Salzsäure gelöst. Leitet man jedoch Luft durch die salzsaure Lösung, so geht Kupfer gut in Lösung. Erklären Sie dieses Phänomen!
- Welche der einwertigen Ionen der Metalle der 1. Nebengruppe disproportionieren leicht? Geben Sie eine Begründung für das Verhalten an!
- Erklären Sie unter Angabe von Strukturformeln die Geometrie und Bindungsverhältnisse in den Komplexen  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]!$
- Was versteht man unter Grünspan, Malachit und Kupferkies und wie entstehen diese Verbindungen?
- Silbergeschirr überzieht sich nach einiger Zeit beim Liegen an Luft mit  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Erklären Sie diese Reaktion! Umgekehrt lässt sich der Überzug leicht entfernen, wenn das Silbergeschirr in eine wässrige Lösung von Kochsalz auf Aluminiumfolie gebracht wird. Dabei ist ein Geruch nach Schwefelwasserstoff feststellbar. Erklären Sie auch diesen Befund!
- Zur Entfernung von Silber-Ionen aus Laborrückständen eignen sich Fällungsreaktionen. Wenn Sie die Wahl haben zwischen einer Phosphat-, einer Chromat- oder einer Chlorid-Lösung haben, für welche würden Sie sich entscheiden?

11. Erklären Sie, weshalb bei den 3d-Elementen die Tendenz zur Bildung von Komplexen mit hoher Koordinationszahl mit steigender Ordnungszahl abnimmt! Veranschaulichen Sie diesen Sachverhalt anhand von Beispielen!
12. Erklären Sie die Zunahme der Standardpotentiale in der Zinkgruppe!
13. Schlagen Sie einen Reaktionsweg vor, mit dem man in zwei Schritten Zinkcarbonat aus Zink darstellen kann!
14. Obwohl Cadmium-Ionen, wie auch Sulfid-Ionen in wässriger Lösung farblos sind, ist CdS leuchtend gelb. Schlagen Sie eine Erklärung vor!
15. Quecksilber(II)-iodid ist in Wasser schwerlöslich, löst sich aber im Überschuss von Kaliumiodid auf! Formulieren Sie die Reaktionsgleichung! Erläutern Sie Geometrie und Bindungsverhältnisse im Reaktionsprodukt!
16. Was versteht man unter Nessler's Reagenz? Formulieren Sie eine Reaktionsgleichung für den Nachweis von Ammoniak mit Nessler's Reagenz!
17. Eine Quecksilber(I)-nitratlösung wird mit verdünnter Salzsäure versetzt und der erhaltene Niederschlag wird mit Ammoniak übergossen. Dabei wird eine Schwarzfärbung beobachtet. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung! Um welche Reaktionsart handelt es sich?
18. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion von Zink bzw. Cadmium mit verdünnter Natronlauge!
19. Erläutern Sie anhand von Reaktionsgleichungen den amphoteren Charakter von Zinkoxid!
20. Reines Zink entwickelt unter Normalbedingungen beim Einwirken von Salzsäure nur sehr langsam Wasserstoff. Wird der Salzsäure eine kleine Menge eines löslichen Kupfersalzes zugesetzt, beginnt eine lebhafte Wasserstoffentwicklung. Erklären Sie diese Phänomene!
21. Quecksilber(I)-selenid ist nicht bekannt. Schlagen Sie eine Erklärung vor!
22. Erläutern Sie, warum Hg eine weite Verbreitung in Hochdruck- und Niederdruckentladungslampen gefunden hat! Schlagen Sie andere Metalle vor, die in Entladungslampen zur Anwendung kommen könnten! Welche Probleme könnten bei deren Anwendung in Lichtquellen auftreten?
23. Was versteht man unter Thermochromie? Welche Voraussetzungen müssen für die Beobachtung dieses Phänomens gegeben sein. Nennen Sie ein Beispiel für eine thermochrome Substanz!
24. Bei der Oxidation von Hg mit Luftsauerstoff bei 350 °C erhält man rotes HgO, während die Fällung von HgO aus Hg(II)-Lösungen mit Hydroxid gelbes HgO liefert. Schlagen Sie für diesen Befund eine Erklärung vor!

25) Vervollständigen Sie die folgenden Reaktionen in Form von Gleichungen:

- a)  $\text{KMnO}_4$  mit Oxalsäure in saurer Lösung
- b)  $\text{KMnO}_4$  mit  $\text{KNO}_2$  in saurer Lösung
- c)  $\text{KMnO}_4$  mit  $\text{MnCl}_2$  in basischer Lösung
- d)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  in saurer Lösung
- e)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  mit  $\text{MnCl}_2$  in saurer Lösung
- f)  $\text{KMnO}_4$  mit  $\text{CrCl}_3$  in saurer Lösung
- g)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  mit  $\text{FeCl}_2$  in saurer Lösung!

26) Zeigen Sie anhand von Reaktionsgleichungen, das  $\text{MnO}$  als Baseanhydrid,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  als Säureanhydrid und  $\text{MnO}_2$  als amphoterer Oxid aufgefasst werden können!

27) Beschreiben Sie die Geometrie und die Bindungsverhältnisse in den Manganat-Ionen der Wertigkeitsstufen V - VII!

28) Permanganate sind starke Oxidationsmittel und farbig. Perrhenate hingegen nicht. Erklären Sie dieses Phänomen!

29) Beschreiben Sie die Geometrie und die Bindungsverhältnisse im Chromat- und im Dichromat-Anion!

30) Welche Reaktion tritt ein, wenn eine wässrige Chromat-Lösung angesäuert wird?

31) Beschreiben Sie die Bindungsverhältnisse in  $\text{CrO}_5$ ! Benennen Sie diese Verbindung und geben Sie eine Möglichkeit zu ihrer Darstellung an!

32) Warum werden Molybdän- und Wolframtrioxid mit Wasserstoff zu den Metallen reduziert?

33) Welche Produkte werden bei der Verbrennung der Metalle Chrom, Molybdän und Wolfram an Luft erhalten? Begründen Sie die Unterschiede!

34) Was versteht man unter Iso- bzw. Heteropolysäuren? Wie entstehen diese Verbindungen und in welchen Eigenschaften unterscheiden sie sich?

35) Eisen ist an trockener Luft als auch in konzentrierter Schwefel- bzw. Salpetersäure beständig, in feuchter Luft hingegen nicht. Erklären Sie diesen Sachverhalt!

36) Was versteht man unter pyrophorem Eisen? Geben Sie eine Möglichkeit zur Darstellung von pyrophorem Eisen an!

37) Eisen kann zum Schutz vor Korrosion mit Zink (verzinktes Blech) als auch mit Zinn (Weißblech) überzogen werden. Wieso wirken Zink und Zinn korrosionshemmend? Treten Defekte in den Überzügen auf, bilden sich Lokalelemente. Erklären Sie die eintretenden Korrosionsvorgänge!

38) Welche Masse an Eisen(II)-sulfid kann sich maximal in 100 ml 0.1 M Salzsäure lösen?

39) Wieso bilden  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen in wässriger Lösung mit Ammoniak keine Hexaminkomplexe wie z. B. Cobalt? Begründen Sie Ihre Antwort!

40) Man bezeichnet Komplexe, die das Hexachloroferrat(III)-Ion enthalten als magnetisch normal und die, die das Hexacyanoferrat(III)-Ion enthalten als magnetisch anormal. Erklären Sie

den Komplexaufbau, die Bindungsverhältnisse und das magnetische Verhalten der Ionen. Was versteht man unter den Begriffen Dia- und Paramagnetismus?

41) Eisenkomplexe haben eine große Bedeutung für Nachweisreaktionen in der Analytik. Geben sie ein Beispiel für eine nasschemische Nachweisreaktionen mit Reaktionsgleichung an!

42) Zweiwertige Eisenkomplexe weisen eine höhere Stabilität auf als dreiwertige, bei den Kobaltkomplexen ist es umgekehrt. Erklären Sie diesen Sachverhalt! Geben Sie geeignete Beispiele an!

43) Cobalt(III)-salze wirken als Oxidationsmittel, Cobalt(III)-Komplexe nicht. Erklären Sie den Sachverhalt und geben Sie geeignete Beispiele an!

44) Erläutern Sie die Bindungsverhältnisse im Nickeltetracarbonyl!

45) Beschreiben Sie die Geometrie und die Bindungsverhältnisse in den komplexen Kationen  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  und  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ! Von diesen Ionen ist die Aufspaltungsenergie im oktaedrischen Ligandenfeld mit 102 kJ/mol bzw. 129 kJ/mol bekannt. Berechnen Sie die Lage der zu erwartenden Absorptionsbanden als Wellenlänge  $\lambda$  in der Einheit nm!

46) Was versteht man unter cis-Platin und welche Anwendung hat diese Komplexverbindung in der Medizin gefunden? Erläutern Sie den Wirkungsmechanismus!

47) Palladium kann das 935fache seines eigenen Volumens an Wasserstoff aufnehmen. Berechnen Sie unter der Annahme von Standardbedingungen die Formel, der dies ungefähr entspricht! Die Dichte von Palladium beträgt 12.02 g/cm<sup>3</sup> und die Molmasse ist 106.42 g/mol.

48) Die Oxidation des farblosen Komplexes  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  führt zu einer bronzefarbenen Verbindungen mit der Zusammensetzung  $\text{K}_{1.75}[\text{Pt}(\text{CN})_4]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ . Diese metallisch glänzende Verbindung leitet den elektrischen Strom in einer Richtung (eindimensionaler Leiter). Schlagen Sie eine Struktur vor, um diese Befunde zu erklären!

49) Welche Ionen der 3d-Übergangsmetalle bilden low-spin und high-spin Komplexe?

50) Stellen Sie tabellarisch die Elektronenkonfiguration der Lanthanoide, ihrer dreiwertigen Kationen dar und geben Sie jeweils mindestens eine technische Anwendung an!

51) Welche Lanthanoide bilden unter Berücksichtigung ihrer Elektronenkonfiguration auch Verbindungen, in denen sie zwei- oder vierwertig auftreten?

52) Biochemiker halten die  $\text{Ln}^{3+}$  Ionen für Analoge des  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r = 114$  pm für KZ = 6). Diskutieren Sie die Gründe, die zu einer Ähnlichkeit zwischen  $\text{Ln}^{3+}$  ( $r = 100$  pm ( $\text{Lu}^{3+}$ ) – 117 pm ( $\text{La}^{3+}$ ) für KZ = 6) und  $\text{Ca}^{2+}$  führen könnten. Gibt es auch nennenswerte Unterschiede zwischen  $\text{Ln}^{3+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$ ?

53)  $\text{Gd}^{3+}$  haltige-Koordinationsverbindungen spielen eine große Rolle bei der Entwicklung von Verschiebungsreagenzien für die NMR-Spektroskopie sowie von Kontrastmitteln für die Magnetresonanztomographie (MRT). Erläutern Sie die Gründe für die bevorzugte Verwendung von  $\text{Gd}^{3+}$ -Komplexen!