

Anorganische Stoffchemie Lösung 21

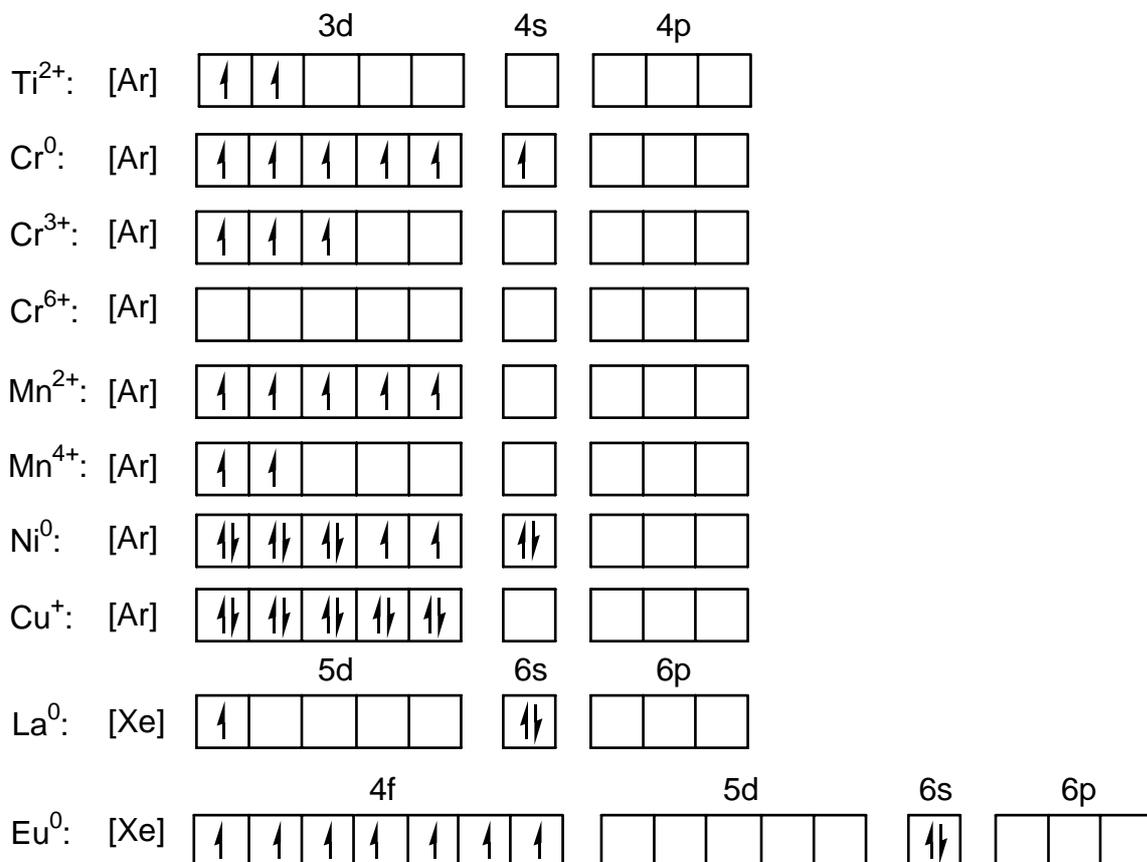
1. $E^\circ (\text{VO}_2^+ / \text{V}^{2+}) = [0.999\text{V} + 0.359\text{V} - 0.256\text{V}] : 3 = 0.367\text{V}$

$E^\circ (\text{V}^{3+} / \text{V}) = [-0.256\text{V} - 2 \cdot (1.186\text{V})] : 3 = -0.876\text{V}$

Vanadium(V) wird von Zink stufenweise bis zur Oxidationsstufe +2 reduziert.

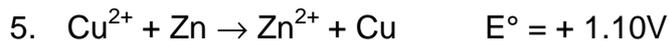
Vanadium(II) ($E^\circ(\text{V}^{2+}/\text{V}) = -1.186\text{V}$) kann jedoch mit Zink ($E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76\text{V}$) nicht zum elementaren Vanadium reduziert werden.

2. Ti^{2+} , Cr^0 , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Mn^{2+} , Mn^{4+} , Cu^+ , Ni^0 , La^0 , Eu^0



3. Der Hauptunterschied zwischen Roheisen und Stahl besteht vom chemischen Gesichtspunkt in den Verunreinigungen (besonders Kohlenstoff) des Eisens. Roheisen enthält bis zu 5% Kohlenstoff sowie Phosphor, Schwefel und Silicium. Es schmilzt bei 1100°C und ist nach dem Erkalten spröde und nicht schmiebar. Stahl mit einem maximalen C-Gehalt von 1.5% hat hingegen einen deutlich höheren Schmelzpunkt und ist schmie-, walz- und giesbar.

4. Gold und Silber, die im Rohkupfer enthalten sind, fallen bei der Kupfer-Raffination im Anodenschlamm an (s. Formelschema 62). Auf Grund ihrer positiven Potenziale ($E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = + 0.81\text{V}$; $E^\circ(\text{Au}^+/\text{Au}) = + 1.70\text{V}$) werden sie bei der anodischen Auflösung des Rohkupfers ($E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = + 0.35\text{V}$) nicht oxidiert, sondern fallen in elementarer Form von der Elektrode ab. Aus dem Anodenschlamm werden sie durch Anreicherungsverfahren gewonnen.

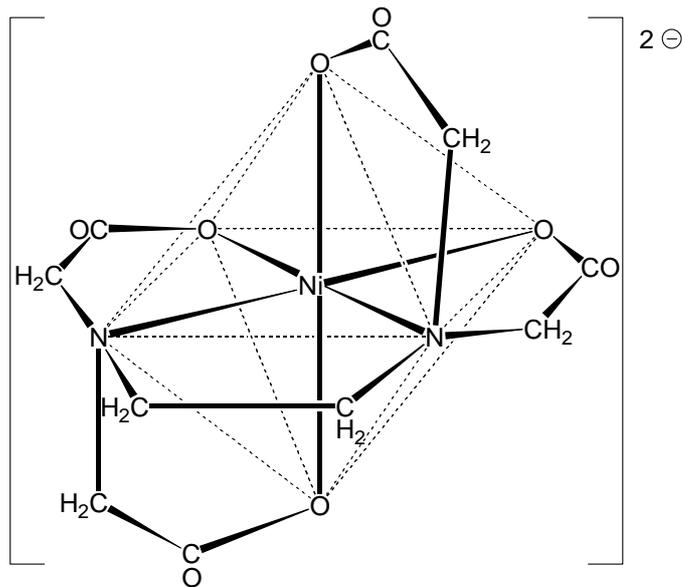


Das galvanische Element, das auf der Basis dieser Redoxreaktion arbeitet, ist das Daniell-Element. Eine ausführliche Beschreibung dieser Zelle findet sich unter <http://deix.ethz.ch>: „Das Daniell-Element“.

6. Vergleicht man das Potenzial des Eisens ($E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = - 0.04\text{V}$) mit denen von Zink ($E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = - 0.76\text{V}$), Chrom ($E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) = - 0.74\text{V}$) und Magnesium ($E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = - 2.40\text{V}$), so sind diese Metalle unedler als Eisen. Werden sie mit diesem kurz geschlossen und bilden in feuchter Luft ein Lokalelement, so wirken sie jeweils als Anode und werden oxidiert. Das Eisen ist hingegen die Kathode und bleibt unversehrt bis das Anodenmaterial aufgebraucht ist. Chrom überzieht sich ausserdem mit einer dünnen Oxidhaut und ist wie Aluminium passiviert. Damit ist auch das darunter liegende Eisen geschützt. Das Aufbringen der Zink- oder Chromschicht ($0.3\mu\text{m}$ dick) auf Eisenteile erfolgt elektrolytisch. Das Eisen wird dabei als Kathode geschaltet, an der sich Zink oder Chrom aus der Lösung abscheiden.

7. EDTA ist ein sechszähliger Ligand (s. Formelschema 64). Es bildet mit Übergangsmetallen sehr stabile 1:1-Chelatkomplexe. Diese Komplexe sind auf Grund der starken Entropiezunahme von System und Umgebung bei der Komplexbildung sehr stabil („Chelateffekt“).

Als Beispiel ist der Nickel-EDTA-Komplex gezeigt:



8. Verbindungen von Übergangsmetallen treten in vielen Oxidationsstufen auf. In zahlreichen Fällen sind dabei Orbitale des d-Niveaus einfach besetzt. Ungepaarte Elektronen führen zum Paramagnetismus der Verbindungen. Eine tetraedrische Konfiguration der Liganden weist immer darauf hin, dass die Liganden in sp^3 -Hybridisierung der Orbitale des Zentralatoms eingelagert wurde. Bei Ni(0)-Komplexen sind dann die 3d-Orbitale voll gefüllt und der Komplex ist diamagnetisch. In Ni(II)-Komplexe besitzt das Zentralatom zwei Elektronen weniger. Im 3d-Niveau gibt es daher zwei einfach besetzte Orbitale und die Verbindung ist paramagnetisch.

Tetraedrischer Ni(0)-Komplex



Tetraedrischer Ni(II)-Komplex

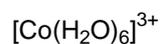
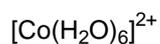
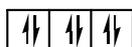
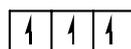


9. Chrom(0) hat 24 Elektronen. Zum Erreichen der Edelgaskonfiguration des Kryptons (36 Elektronen) benötigt es 12 Elektronen. Diese werden durch sechs CO-Liganden geliefert. Die Zusammensetzung des Chromcarbonyl-Komplexes lautet als $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$. Die Hybridisierung d^2sp^3 führt zu einer oktaedrischen Geometrie.

Mangan(0) verfügt mit 25 über eine ungerade Anzahl von Elektronen eine Verbindung $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ verfügt nur über 35 Elektronen, der Komplex $[\text{Mn}(\text{CO})_6]$

hingegen über 37. Beide Species sind Radikale und instabil. $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ kann jedoch die Edelgaskonfiguration erreichen, wenn die einsamen Elektronen zweier Moleküle eine kovalente Bindung ausbilden. Deshalb dimerisiert das Molekül und es entsteht das diamagnetische $[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2 = [\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$.

10.



Die Umwandlung von $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ in $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ kann im Versuch „Ligandenaustauschgleichgewicht an einem Co(II)-Komplex“ (<http://deix.ethz.ch>) beobachtet werden.