

# 11. Übersicht

## Übergangsmetalle Gruppen 3-12

### Innere Übergangsmetalle

#### 11.1 Systematik der Elektronenkonfiguration

##### Übergangselemente (d-Metalle):

unterscheiden sich in der Elektronenkonfiguration  $d^x$  der zweitäußersten d-Schale: [Edelgas]  $(n-1)d^x ns^2$   
z.B. nach  ${}_{20}\text{Ca}$  ( $4s^2$ ) folgen 10 3d-Metalle, dann  ${}_{31}\text{Ga}$

${}_{21}\text{Sc}$ ( $3d^1 4s^2$ )	$\rightarrow$	${}_{30}\text{Zn}$ ( $3d^{10} 4s^2$ )	3d-Metalle (1. Üg.reihe)
${}_{39}\text{Y}$ ( $4d^1 5s^2$ )	$\rightarrow$	${}_{48}\text{Cd}$ ( $4d^{10} 5s^2$ )	4d-Metalle (2. Üg.reihe)
${}_{57}\text{La}$ ( $5d^1 6s^2$ )	$\rightarrow$	${}_{80}\text{Hg}$ ( $5d^{10} 6s^2$ )	5d-Metalle (3. Üg.reihe)
${}_{89}\text{Ac}$ ( $6d^1 7s^2$ )	$\rightarrow$	${}_{112}\text{EkaHg}$ ( $6d^{10} 7s^2$ )	6d-Metalle (radioaktiv)

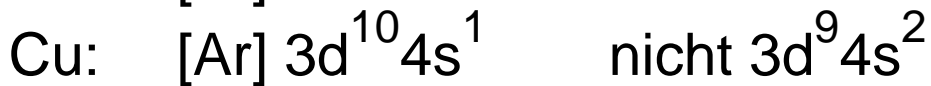
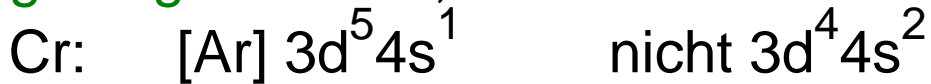
##### Innere Übergangselemente (f-Metalle):

unterscheiden sich in der Elektronenkonfiguration  $f^x$  der drittäußersten f-Schale [Edelgas]  $(n-2)f^x (n-1)d^0 ns^2$   
n = 6 Lanthanoide und n = 7 Actinoide  
nach  ${}_{57}\text{La}$  ( $5d^1 6s^2$ ) folgen 14 4f-Metalle, dann  ${}_{72}\text{Hf}$   
 ${}_{58}\text{Ce}$  ( $4f^2 5d^0 6s^2$ )  $\rightarrow$   ${}_{71}\text{Lu}$  ( $4f^{14} 5d^1 6s^2$ ) **14 Lanthanoide**  
 $5d^1$  wird i.d.R. in 4f promoviert (früher: "Lanthanide")

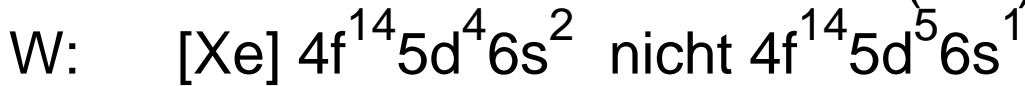
nach  ${}_{89}\text{Ac}$  ( $6d^1 7s^2$ ) folgen 14 5f-Metalle, dann  ${}_{104}\text{EkaHf}$   
 ${}_{90}\text{Th}$  ( $5f^0 6d^2 7s^2$ )  $\rightarrow$   ${}_{103}\text{Lr}$  ( $5f^{14} 6d^1 7s^2$ ) **14 Actinoide**

## Übergangselemente / Nebengruppen:

Der Energieunterschied von ns und (n-1)d Orbitalen gering → Trend, dass die d-Orbitale im elektronischen **Grundzustand der Metalle** vorzugsweise **halb oder ganz gefüllt** sind, z.B. 3d- und 4d-Metalle



Effekt der Lanthanidenkontraktion (s.u.) b. 5d-Metallen:

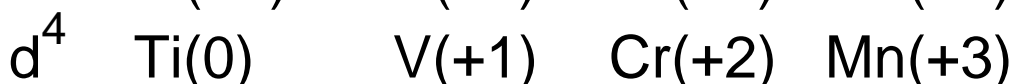
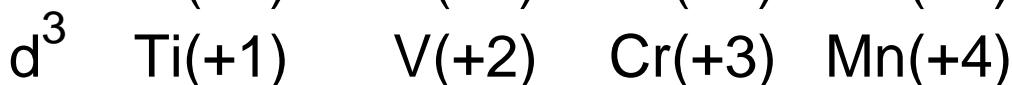
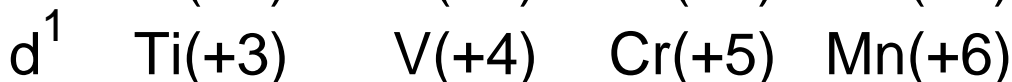


Bei **Metallkationen** werden Energieniveaus der Valenzelektronen durch WW mit Liganden je nach Anzahl und geometr. Anordnung stark beeinflusst (vgl. Ligandenfeldtheorie). Die Unterscheidung von d- und s-Valenzelektronen macht keinen Sinn mehr; sie werden zusammengefasst zu **einer**

### Elektronenkonfiguration d<sup>n</sup> des Metallkations:

d<sup>0</sup>: alle Valenzelektr. abgegeben, höchste Ox.stufe

d<sup>n</sup>: alle Valenzel. vorhanden, Ox.0 = Elem.d. Gruppe n



d-Elektronen-arme Komplexe ↑

## d-Elektronen-reiche Komplexe ↓ keine scharfe Grenze

$d^5$	Mn(+2)	Fe(+3)				
$d^6$	Mn(+1)	Fe(+2)	Co(+3)			
$d^7$	Mn(0)	Fe(+1)	Co(+2)			
$d^8$	Mn(-1)	Fe(0)	Co(+1)	Ni(+2)	Au(+3)	
$d^9$	Mn(-2)	Fe(-1)	Co(0)	Ni(+1)	Cu(+2)	
$d^{10}$	Mn(-3)	Fe(-2)	Co(-1)	Ni(0)	Cu(+1)	Zn(+2)

## 11.2 Trends / Vergleich zu Elementen des s- p-Blocks

### Ionenradien und Ionisierungsenergien (IE)

Sc→Zn: effektive Kernladung nimmt zu, da d-Elektronen zunehmende Kernladung schlechter abschirmen als s- und p-Elektronen. Folglich **nehmen Atom- und Ionenradien** innerhalb der ÜR **ab** → **Ionisierungsenergien** innerhalb der ÜR **zu** →, bei Bildung von Kationen zuerst s-El. abgegeben.

Grober Trend: **Edler Charakter wächst** ↓ →

**Ausnahmegruppe 12:** Zn unedler als Fe, Mn (Einfluss von Hydratation, Komplexbildung,  $h_s$  /  $l_s$  Spinzustand von Fe, Mn)

**Zn, Cd, Hg** verwenden die geschlossene  $d^{10}$  Schale nicht für Bindungen → niedrige Fp. und Verdampfungsenthalpien der Metalle (flüchtig), Hg flüssig.  
 → **HG-ähnliche Chemie**, weil sie nur  $ns^2$  Elektronen benutzen (max. Valenz +2).

Aufgrund schlechter Abschirmungseigenschaften der 4f-Orbitale (Anstieg der eff. Kernladung) nehmen die Ionenradien der Lanthanoide  $_{57}\text{La}^{3+}$  105pm →  $_{71}\text{Lu}^{3+}$  85pm ab (**Lanthanidenkontraktion**). Diese Radienabnahme kompensiert die eigentlich zu erwartende Radienzunahme zwischen 2. ÜR (4d-Metalle) → 3. ÜR (5d-Metalle).

**WICHTIG:** Daraus ergibt sich ein **Eigenschaftssprung zwischen 3d- und 4d-Metallen**, dagegen eine **große Ähnlichkeit zwischen Homologen der 4d- und 5d-Metalle** (Radien, IE, Reaktivität, Molekül- und Festkörperstrukturen).

Ti Chemie anders als Zr, Hf  
 V Chemie anders als Nb, Ta  
 Fe Chemie anders als Ru, Os etc.

## Oxidationsstufen im Überblick:

+ Hauptoxidationsstufen

+ weitere Oxidationsstufen

+ Oxidationsstufen exklusiv bei 4d- und 5d-Metallen

Gruppe	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ox.st.	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
0 Elkon.	$d^1s^2$	$d^2s^2$	$d^3s^2$	$d^5s^1$	$d^5s^2$	$d^6s^2$	$d^7s^2$	$d^8s^2$	$d^{10}s^1$	$d^{10}s^2$
1		+	+	+	+	+	+	+	+	
2		+	+	+	+	+	+	+	+	+
3	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
4		+	+	+	+	+	+	+	+	
5			+	+	+	+	+	+	+	
6				+	+	+	+	+	+	
7					+	+	+	+	+	
8						+	+	+	+	

3d, 4d und 5d-Metalle: Höchste Ox.stufe Sc → Mn entspricht Gruppennummer, danach Abnahme wobei 4d- und 5d-Metalle ab Gruppe 8 auch in höheren Oxidationsstufen vorkommen, z.B:

höchstvalente Fluoride:  $\text{NiF}_3$ ,  $\text{PdF}_4$ ,  $\text{PtF}_6$  (kov. / flüchtig)  
 höchstvalente Oxide:  $\text{FeO}_4^{2-}$ ,  $\text{RuO}_4/\text{OsO}_4$  (kov./ flüchtig)

Größte Vielfalt der realisierbaren Oxidationsstufen in der Mitte einer Übergangsmetallreihe bei Mn:

**Sc, Ti:** zu wenig El., die abgegeben (Ionenbdg.) bzw. geteilt (kovalente Bdg.) werden können.

**Cu, Zn:** d-Elektronen zu fest gebunden, um hohe Ox.stufen zu erlauben (→ effektive Kernladung).

Mit zunehmender Ordnungszahl ändern d-Elektronen Charakter von „Valenz-Elektronen“ in Richtung „Rumpf-Elektronen“ (ab Fe-Triade abnehmende Neigung, hohe Ox.stufen anzunehmen).

**Übergangselemente** bilden häufig Verbindungen in benachbarten Oxidationsstufen  $\pm 1$ , z.B. Fe(2,3), Cu(1,2), Mn(2,3,4,5,6,7)  $\longrightarrow$  Redoxkatalyse !

**Hauptgruppenelemente** existieren bevorzugt in Ox.stufen, die sich durch  $\pm 2$  Einheiten unterscheiden, z.B. Sn(2,4), P(3,5), S(2,4,6).

**Entgegengesetzter Trend wie bei HG-Verbindungen:**  
Die **Stabilität der höchsten Oxidationsstufe nimmt zu** innerhalb einer Gruppe zu schwereren Homologen,  
Beispiele

$V_2O_5$  Redoxkatalysator,  $Nb_2O_5$  und  $Ta_2O_5$  stabil

$CrO_3 < MoO_3 < WO_3$       Stabilität

$CrO_3 > MoO_3 > WO_3$       Oxidationskraft

$Mn_2O_7$  Zers.  $0^\circ C$ ,  $Tc_2O_7$  Fp.  $120^\circ C$ ,  $Re_2O_7$  Fp.  $220^\circ C$ .  
 $CrF_6$  instabil  $> -100^\circ C$ ,  $MoF_6$  und  $WF_6$  stabil Kp.  $17^\circ C$  !

Bei **Abwesenheit  $\pi$ -acider Liganden** (CO, bipy etc.)  
wird in Komplexen mit reinen  $\sigma$ -Donoren (Aqua,

Ammoniak, Halogenid...) als **niedrigste die Ox.stufe (+2)** realisiert:

Ti(+2), V(+2) stark reduzierend → Mn(+2), Cu(+2) stabilste Ox.stufe → Zn(+2) ausschließlich.

## **Oxidationsstufen der f-Metalle:**

### **Lanthanoide Ln**

typischerweise +3 (wie Lanthan), Ausnahmen: +2, +4

+4: Ce, Pr, Tb

+2: Sm, Eu, Tm, Yb

**Actinoide** nicht wie Actinium (+3), sondern

+4: Th → +3 bis +6: U und Pu

## **Analogien zwischen HG- und NG-Elementen**

vor allem bei höhervalenten  $d^0$ -Verbindungen

5. HG/NG (Poly)Phosphate  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  / Vanadate  $\text{Na}_3\text{VO}_4$

Halogenide  $\text{PCl}_5$  /  $\text{NbCl}_5$  flücht. Festkörper

6. HG/NG (Poly)Sulfate  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  / Chromate  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$

Oxide  $\text{SO}_3$  /  $\text{CrO}_3$

Halogenide  $\text{SF}_6$  /  $\text{WF}_6$  beides Gase

**Hochvalente Metalloxide**  $d^0$  -  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,

$\text{OsO}_4$  sind **Anhydride entsprechender Metall-**

**Oxosäuren**: tendenziell geringere Acidität und höhere Kondensationsneigung im Vergleich zu HG-Oxosäuren.

In vielen Fällen ist die Stabilität der Metall-Oxoanionen größer als die der Anhydride, deren **kovalenter Charakter und Flüchtigkeit** im PSE wie folgt steigt  $\uparrow \longrightarrow$  .

**Niedervalente Metalloxide**  $M^{2+}O^{2-}$  wegen Abnahme des Ionenradius  $\uparrow \longrightarrow$  zunehmend weniger ionisch / basisch:  $CaO > MnO > CuO$  und  $ZnO < CdO < HgO$

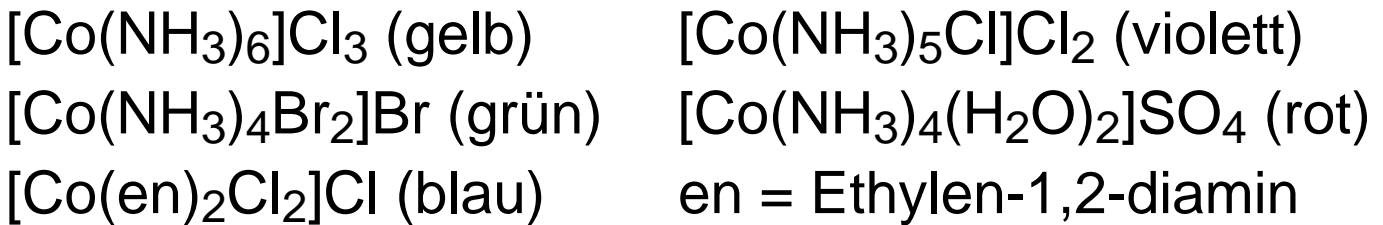
Die **Chemie der zwei und dreiwertigen Lanthanoide** ähnelt sehr der Chemie zweiwertiger Erdalkalimetalle von  $Ca/Sr/Ba^{2+}$  bzw. von  $In^{3+}$ : Hoher ionischer Bindungsanteil, hohe Koordinationszahlen bis KZ 12, hervorragende Lewis-Säuren.

### 11.3 Farbe, magnetische Eigenschaften und Reduktionspotentiale

Farbe, magnetische Eigenschaften und Reduktionspotentiale hängen extrem von der Oxidationsstufe (El.konfiguration) sowie Art und Anordnung der Liganden ab (Erklärung: Ligandenfeldtheorie und MO-Theorie  $\rightarrow$  Skriptum allg. Chemie).

**Reduktionspotentiale** überstreichen weiten Bereich: von stark elektropositiv / reduzierend, z.B.  $E^\circ(Ti^{2+}/Ti^0) -1.6 V$  bis edel / oxidierend, z.B.  $E^\circ(Au^+/Au^0) +1.46 V$

Beispiele von **Farbvariationen infolge d-d-Übergängen** für Werner-Komplexe (Lewis-Säure-Base-Komplexe / reine  $\sigma$ -Donorliganden):



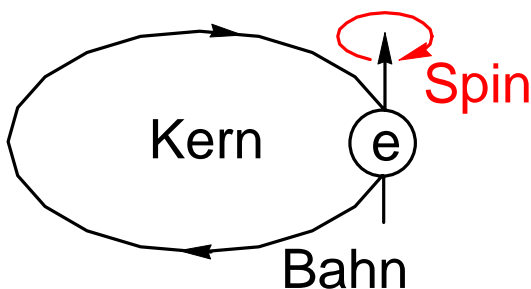
Ein anderer Grund für besonders intensive Farbe von Komplexen sind **Charge-Transfer-Phänomene** ( $\rightarrow$  Nutzung in analytischer Chemie):

Ligand-Metall-CT:  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$

Metal-Metall-CT:  $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$  (Intervalenz-CT)

### Magnetische Eigenschaften:

Partielle Auffüllung der d-Orbitale führt häufig zu ungerader Zahl von Elektronen bzw. zu ungepaarten



Elektronen in high-spin-Komplexen, selbst wenn sie eine gerade Zahl von d-Elektronen besitzen  $\rightarrow$  es resultiert Paramagnetismus.

**Spinmagnetismus**, bewirkt durch Spindrehimpulse ungepaarter Elektronen, bildlich dargestellt durch

Eigenrotation der El. und beschrieben durch die **magnetische Gesamtspin-QZ**  $M_S = \sum m_s$  mit  $m_s = \pm 1/2$  (Spinquantenzahl  $m_s$  eines Elektrons).

$M_S$  besitzt  $2S+1$  Zustände  $S, S-1, S-2 \dots -S$ .

**Spinbeitrag:  $n$  ungepaarte Elektronen erzeugen einen Gesamtspin  $S = n/2$  und das assoziierte magnet.**

**Gesamtspinmoment  $\mu_S = [S(S+1)]^{1/2} g \mu_B$**

$g \cong 2$  (g-Faktor, gyromagnetische Anomalie)

$\mu_B$  Bohr'sches Magneton (kleinste Einheit des magnetischen Moments, Elementarquantum des Magnetismus,  $\mu_B = 9.27 \times 10^{-24}$  J/T)

z.B.  $n = 5 \longrightarrow S = 5/2$

$\rightarrow M_S = 5/2, 3/2, 1/2, -1/2, -3/2, -5/2$

( $n+1$  bzw.  $2S+1 = 6$  Zustände)

**Bahn magnetismus**, bewirkt durch Bahndrehimpulse der Elektronen, bildlich dargestellt durch Bahnbewegung in verschiedenen Orbitalen und beschrieben durch die **Gesamtbahndrehimpuls QZ**  $M_L = \sum m_l$  mit  $m_l = l, l-1 \dots -l$  (Bahndrehimpuls  $m_l$  eines Elektrons, Nebenquantenzahl  $l = 1$  (p-Orb.),  $l = 2$  (d-Orb.),  $l = 3$  (f-Orb.)).

$M_L$  besitzt  $2L+1$  Zustände  $L, L-1, L-2 \dots -L$ .

Bahnbeitrag:  $n$  Elektronen erzeugen einen Gesamtbahnimpuls  $L$  und das assoziierte magnet. Gesamtbahnmoment  $\mu_L = [L(L+1)]^{1/2} \mu_B$

Bei schwacher Spin-Bahn-Kopplung der Elektronen (LS- oder Russel-Saunders-Kopplung) nehmen  $L$  und  $S$  unabhängig voneinander alle im Raum erlaubten Lagen ein. Das effektive magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  beträgt dann

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_B [L(L+1) + 4S(S+1)]^{1/2}$$

Oft sind die Bahnmomente  $L$  ganz oder teilweise unterdrückt. Mit  $L = 0$  erhält man die

„Spin-Only“-Werte: Das Magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  berechnet sich dann allein aus dem Gesamtspin  $S$ :

$$\mu_{\text{eff}} = [S(S+1)]^{1/2} 2 \mu_B$$

$\mu_{\text{eff}}$  normiert auf  $\mu_B$  ergibt  $\mu_{\text{eff}} / \mu_B =$  Vielfache des Bohr'schen Magnetons = Spin-Only-Werte gut eingehalten für  $3d^1 \dots 3d^5$  Konfiguration

$n$	$S$	$\mu_{\text{eff}} / \mu_B = 2[S(S+1)]^{1/2}$	
0	0	0	Spin-Only-Werte
1	1/2	1.73	-fache von $\mu_B$
2	1	2.83	
3	3/2	3.87	
4	2	4.90	
5	5/2	5.92	

Abweichungen für  $3d^6 \dots 3d^9$ , wobei  $\mu_{\text{exp}} > \mu_{\text{eff}}$  (aus Spin-Only). Bahnbeitrag ist zu berücksichtigen: Unter bestimmten Symmetriebedingungen erzeugt externes Magnetfeld eine räumliche Elektronenbewegung, Elektron wechselt Orbital (Nebenquantenzahl l), das Gesamtbahnmoment L koppelt mit dem Gesamtspin S.

Beispiele (setzen Kenntnisse zur Ligandenfeldtheorie / Ligandenstärke / high-spin / low-spin voraus):

$\text{Fe}^{\text{III}} (d^5)$	S	$\mu_{\text{eff}}$	$\text{Co}^{\text{III}} (d^6)$	S	$\mu_{\text{eff}}$
$[\text{FeF}_6]^{3-}$	5/2	5.8	$[\text{CoF}_6]^{3-}$	2	5.3
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	5/2	5.8	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	0	dia
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	1/2	2.2	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	0	dia

$\text{Fe}^{\text{II}} (d^6)$	S	$\mu_{\text{eff}}$	$\text{Co}^{\text{II}} (d^7)$	S	$\mu_{\text{eff}}$
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	2	5.3	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	3/2	5.1
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0	dia	$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$	1/2	1.8

$\text{Ni}^{\text{II}} (d^8)$	S	$\mu_{\text{eff}}$	$\text{Ti}^{\text{III}} (d^1)$	S	$\mu_{\text{eff}}$
$[\text{NiCl}_4]^{2-}$	1	2.9	$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	1/2	1.73
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	0	dia			Spin-Only
			$\text{V}^{\text{III}} (d^2)$	S	$\mu_{\text{eff}}$
			$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	1	2.82

## 11.4 Bedeutung der Übergangsmetalle

### Fe, Ti Werkstoffe

Fe wichtigstes Gebrauchsmetall, andere (Cr, V, Mo, W, Ni, Co, Ti) als **Legierungsbestandteil** in Stählen

Edelmetalle (Ru, Os, Ir, Rh, Pd, Pt) **Katalysatoren** für Hydrierungen, Carbonylierungen, C-C-Knüpfungen

Ti, V Alkyle Kats für Olefin-Polymerisation

$V_2O_5$ ,  $MoO_3$ ,  $Re_2O_7$ ,  $OsO_4$  Kats für Oxidationen

Natur: Zn als enzymat. Kats für Hydrolysen, Fe + Cu als enzymat. Kats f. Oxidationen (Bioanorgan. Chemie)

Cu als elektrischer Leiter

Ag, Au Schmuck, elektrische Kontakte

Fe, Co, Ni **Ferromagnete**

$CrO_2$ ,  $\gamma-Fe_3O_4$  **Magnetbänder und Pigmente**

## 12. Scandiumtriade: Gruppe 3

Sc, Y, La inkl. 4f-Metalle = Seltenerdmetalle

Metalle sind **unedler als Al** und kommen gemäß  $(n-1)d^1 ns^2$  Konfiguration nur als  $M^{3+}$  Ionen vor  
 Chemie ähnlich Al: Chloride starke Lewis-Säuren,  
 Bildung von Metallaten  $[ScCl_6]^{3-}$  (größerer Ionenradius  
 75 pm als Al 45 pm), Hydrolyse der Chloride,  
 $Sc(OH)_3$  amphoter  $\longrightarrow [Sc(OH)_6]^{3-}$

$Y(OH)_3$  zunehmend basisch

$La(OH)_3$  basisch Ln  $\rightarrow$  Abnahme Basizität  $\rightarrow Lu(OH)_3$

Sc, Y so häufig wie Pb, Sn aber sehr verdünnt

Gewinnung aus  $M_2O_3$  oder  $MF_3$

durch Reduktion mit Ca, Mg, Li

$M^{3+}$  Ionen sind farblos

### Spezialanwendungen:

$Y^{3+}$  aber rot fluoreszierend  $\rightarrow$  Anwend. Fernsehröhre

YAG Laser: Ytterbium-aluminium-granat  $Y_3Al_5O_{12}$

$Sc_2O_3$  Dotierung in Magnetspeichern erhöht

Geschwindigkeit der Magnetisierung

Lambda  $\lambda$ -Sonde  $O_2$ -Partialdruckmessung,  $ZrO_2/Y_2O_3$

La(I) extrahiert Plutonium aus geschmolzenem Uran

$LaNi_5$  als Wasserstoffspeicher

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$  Supraleiter mit Sprungtemperatur 93 K

Nobelpreis Bednorz, Müller 1987 (Kp.  $N_2$  77 K !)

**Lanthanoide Ln:** Elektronenkonf. der  $\text{Ln}^{3+}$  Kationen:  
 $f^1$   $f^7$   $f^{14}$

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
				+2	+2						+2	+2	
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3
+4	+4	+4					+4	+4					

Beispiel:  $\text{Sm}^{3+}$  hat  $4f^5$  Konfiguration (5 ungepaarte El.)

### Trends:

Ionenradien nehmen kontinuierlich ab Ln-Kontrakt.  $\longrightarrow$

Basizität der Hydroxide nimmt ab  $\longrightarrow$

Amphoterer Charakter der Hydroxide nimmt zu  $\longrightarrow$

Reduktionspotential  $\text{M}/\text{M}^{3+}$  fällt  $\longrightarrow$

Dichte und Fp Ln steigt  $\longrightarrow$  (rel. Minima bei Eu, Yb)

4f Niveaus gegen äußere Einflüsse der Liganden weitgehend abgeschirmt  $\rightarrow$  geringer Einfluss des schwachen Kristallfeldes / Bindung ionogen  $\longrightarrow$  nur high-spin-Komplexe (maximales magnetisches Moment  $\mu$ ), einzig  $\text{Lu}^{3+}$  ist diamagnetisch.

Stabilität  $\text{Ln}(+2)$ :  $\text{Eu}^{2+}(f^7) > \text{Yb}^{2+}(f^{14}) > \text{Sm}^{2+} > \text{Tm}^{2+}$

Stabilität  $\text{Ln}(+4)$ :  $\text{Ce}^{4+}(f^0) > (\text{Tb}^{4+}, \text{Pr}^{4+}, \text{Dy}^{4+}, \text{Nd}^{4+})$

nur  $\text{Ce}^{4+}$  ist in wässriger Lösung stabil (Rest oxidiert

Wasser zu  $\text{O}_2$ ), Anwendung in der **Ceremetrie**

$\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+} + 1e^-$  pH abhängig, da  $\text{CeO}^{2+}$  Bldg.

Cer(IV)-Ammoniumnitrat CAN  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$   
 starkes Einelektronenoxidans mit stabilem Titer

**Chemie erinnert an Erdalkalimetalle (vgl. Ca):**

Alle Ln reagieren mit Wasser unter  $\text{H}_2$  Entwicklung

In  $\text{NH}_3$  blaue Lösungen: Elektride  $\text{Ln}^{3+}(\text{NH}_3)_n \text{e}(\text{NH}_3)_n$

typisch sind hohe KZ:

$[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  KZ 9

$[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  KZ 12

**Gewinnung** der nicht selten, aber sehr verdünnt  
 vorkommenden Elemente durch **Ionenaustauscher-  
 Chromatographie und Flüssig-Flüssig-Extraktion** mit  
 Tri-n-butylphosphat (TBP,  $\text{Bu}_3\text{P}=\text{O}$ ) aus  
 Nitratlösungen.

**HighTech-Anwendungen ähnlich wie Gruppe 3:**

Leuchtstoffe (Luminiszens) für Fernröhren und  
 Leuchtstoffröhren (Eu und Y).

$^{157}\text{Gd}$ -Komplexe als Kontrastmittel in

Kernspintomographie und Neutroneneinfangtherapie  
 (Zerfall unter  $\beta$ -Strahlung dient zur Krebsbekämpfung)

Glühstrümpfe ( $\text{CeO}_2/\text{ThO}_2$ )

Feuerzeug-Zündstein (Ce-Legierung)

Materialien für Feststoffaser und magnetooptische Disc

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  stärkster bekannter Permanentmagnet

Katalyse (beste Lewis-Säuren).

## 13. Titantriade: Gruppe 4 Ti, Zr, Hf

Elektronenkonfiguration:  $ns^2 (n-1)d^2$  ( $n \geq 4$ )

Oxidationsstufen: **Ti**: bevorzugt +4, auch +3, selten +2  
**Zr, Hf**: bevorzugt +4, selten +3 (schwerer reduzierbar)

Chemisch sind Zr und Hf sehr ähnlich und von Ti deutlich verschieden, Grund: **Lanthanoidenkontraktion**

$r(\text{Zr}) = 145 \text{ pm}$ ,  $r(\text{Hf}) = 144 \text{ pm}$

$r(\text{Zr}^{4+}) = 74 \text{ pm}$ ,  $r(\text{Hf}^{4+}) = 75 \text{ pm}$

**Analogien zwischen 4. Haupt-/Nebengruppe:**

$\text{Ti}^{4+}$  und  $\text{Sn}^{4+}$  ähnliches Ionenpotential

Gruppe 4  $\text{TiCl}_4$  flüchtig, kovalent,  $\text{TiO}_2$  Rutilgitter

Gruppe 14  $\text{SnCl}_4$  flüchtig, kovalent,  $\text{SnO}_2$  Rutilgitter

**Vorkommen, Darstellung, Verwendung**

**Ti**: Häufiges Element (**10. Stelle**; 0,6 % der Erdrinde; häufiger als N, C, S, Ni, Cu, aber in geringer Konz.)

Erze:  $\text{FeTiO}_3$  Ilmenit

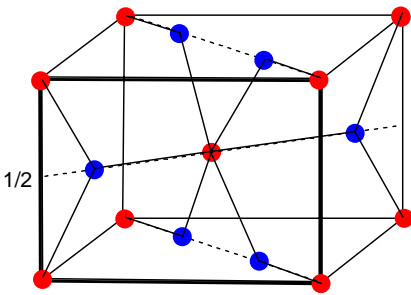
$\text{CaTiO}_3$  Perowskit

$\text{TiO}_2$  Rutil, Anatas, Brookit

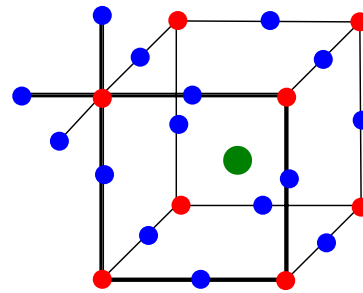
**Zr**:  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZrSiO}_4$  Zirkon

**Hf**: immer in Begleitung von Zr

Ti-Mineralien sind namengebende Prototypen dreier wichtiger **Strukturtypen**:



KZ 6:3 (oktaedr.-trigonal)  
 tetragonal innenzent. Kationengitter  
 verzerrte TiO<sub>6</sub> Oktaeder über  
 gemeinsame Kanten zu Bändern verknüpft  
 O: verzerrt hdp, Ti: 1/2 der Oktaederlücken  
 z.B. MnF<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, NiF<sub>2</sub>,  
 PbO<sub>2</sub>, VO<sub>2</sub>, NbO<sub>2</sub>, CrO<sub>2</sub>, WO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>



A 12-fach von X koordiniert  $\text{Ca}_{1/1}\text{Ti}_{8/8}\text{O}_{12/4}$   
 B 6-fach von X koordiniert  
 Summe der Ladungen von A und B = +6  
 Ca + O: kdp, Ti: Oktaederlücken  
 z.B. KNbO<sub>3</sub> (1+5), CaTiO<sub>3</sub> (2+4), YAlO<sub>3</sub> (3+3), KMgF<sub>3</sub>  
 Stannate, Titanate, Niobate, Chromate, Ferrate, Aluminate

## Ilmenit FeTiO<sub>3</sub>:

Prototyp vieler ternärer Oxide. Leitet sich von Korund (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ab: O: hdp, Fe<sup>2+</sup> und Ti<sup>4+</sup> (statt Al<sup>3+</sup>) in 2/3 der Oktaederlücken.

## Doppeloxide:

Perowskit-Typ MTiO<sub>3</sub>: Große Kationen Ca 106 pm etc.

Ilmenit-Typ MTiO<sub>3</sub>: kleinere Kationen Fe 82 pm etc.

Spinell-Typ M<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> (Mg, Zn, Mn, Co)

**Titan Metallurgie:** leichter als Stahl, aber ähnliche mechan. Festigkeit, korrosionsbeständig gegen Seewasser, Laugen, HNO<sub>3</sub> (Passivierung), Legierungsbestandteil für Leichtmetalllegierungen.

**Darstellung von Titan** aus  $\text{FeTiO}_3$  oder  $\text{TiO}_2$ :  
 Reduktion mit C oder mit C + Luft nicht möglich:  
 Bildung der hochschmelzenden Keramiken TiC  
 (Titancarbid), TiN (Titannitrid); beide NaCl-Typ  
 (Härtung von Werkstoffen).

**Ausweg Carbochlorierung:**

$\text{TiO}_2 + 2 \text{C} + 2 \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{TiCl}_4 + 2 \text{CO} \quad \Delta H^\circ = -80 \text{ kJ/mol}$   
 Destillative Reinigung von  $\text{TiCl}_4$

**Kroll-Prozess:**

$\text{TiCl}_4 + 2 \text{Mg(l)} \longrightarrow \text{Ti} + 2 \text{MgCl}_2(\text{l})$  unter Ar Schutzgas  
 Recycling von Mg d. Schmelzelektrolyse von  $\text{MgCl}_2$ .

**Hunter-Verfahren:**

$\text{TiCl}_4 + 4 \text{Na} \longrightarrow \text{Ti} + 4 \text{NaCl}$

Hochreines Titan erhält man durch eine  
 „Transportreaktion“ im „van Arkel-de Boer“-Verfahren:

$\text{Ti} + 2 \text{I}_2 \xrightarrow{600^\circ\text{C}} \text{TiI}_4 \text{ (subl.)} \xrightarrow{1200^\circ\text{C}} \text{Ti} + 2 \text{I}_2$

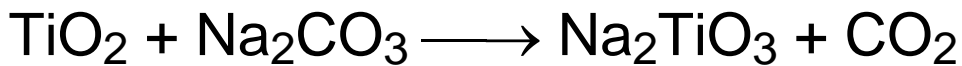
$\text{TiI}_4$ -Dampf wird am glühenden Titandraht zersetzt:  
 “Chemischer Transport“

**Reinigung / Herstellung von  $\text{TiO}_2$  (3 Mio t/a)**

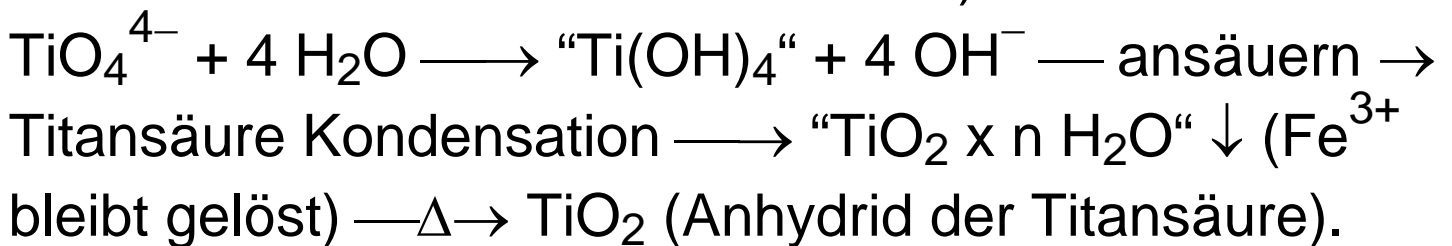
**wichtigstes Weißpigment** (früher  $\text{BaSO}_4$ )

TiO<sub>2</sub> in der Natur durch Fe-Beimengungen rötlich

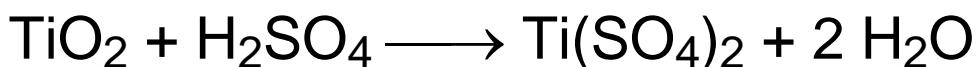
**Trockener Aufschluss:** Lösliche Titanate d. Schmelzen mit Alkalicarbonaten oder -hydroxiden:



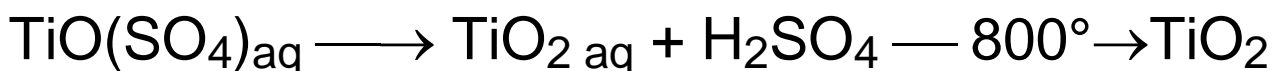
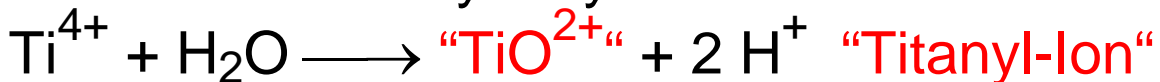
In H<sub>2</sub>O Hydrolyse (Silicate Na<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> bleiben gelöst, da Kieselsäure saurer als Titansäure ist):



**Nasser Aufschluss:** Erhitzen von TiO<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:



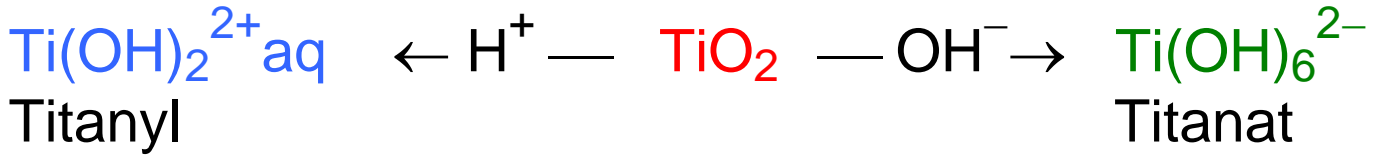
Bei Verdünnen Hydrolyse:



„Abfall“ in diesem Prozess ist sog. „Dünnsäure“, d.h. verdünnte Schwefelsäure / FeSO<sub>4</sub> aus Ilmentit, die früher in die Nordsee „verklappt“ wurde.

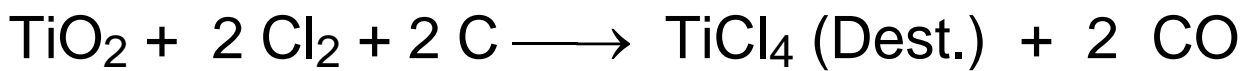
„TiO<sup>2+</sup>“ liegt in wässriger Lösung nicht als freies Ion vor, sondern hydratisiert als [Ti(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> bzw. [Ti(OH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (je nach pH), in festem TiO(SO<sub>4</sub>)·x H<sub>2</sub>O als polymere (-Ti-O-Ti-O-)<sub>n</sub>-Kette.

TiO<sub>2</sub> ist amphoter:



**Chlorid-Verfahren** zur Gewinnung von TiO<sub>2</sub>:

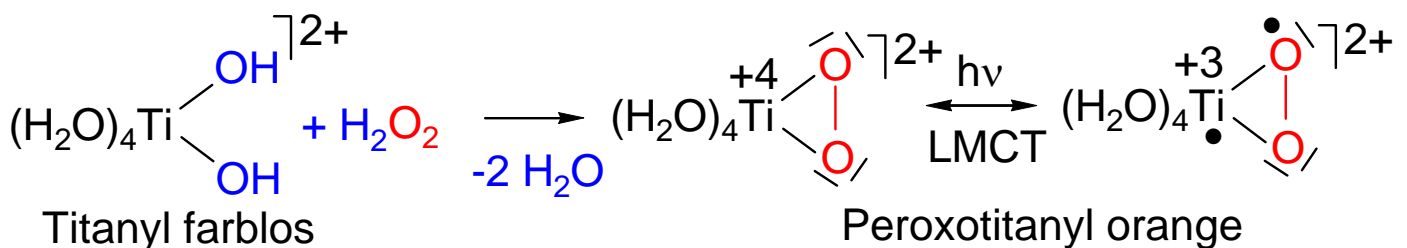
Verwendung und Recycling von Chlorgas aus der „Chlor-Alkali-Elektrolyse“:



**TiO<sub>2</sub> Farbpigmente:** gezielter Einbau farbgebender Ionen (Postgelb früher CdS, heute TiO<sub>2</sub> + Cr, Ni, Sb)

**Perlglanzpigmente:** TiO<sub>2</sub> Fällung auf Glimmerplättchen (→ Interferenzfarben abhängig von Schichtdicke).

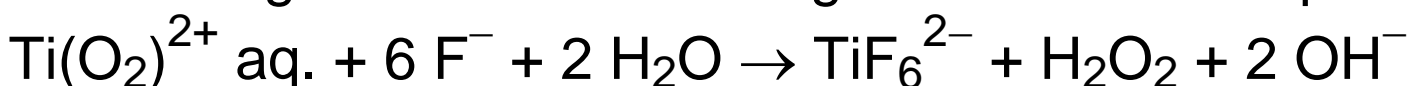
**Analyt. Nachweis:**



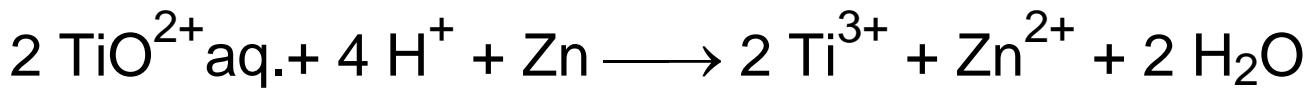
**LMCT:** Anregung eines nichtbindenden

Ligandelektrons von O<sub>2</sub><sup>2-</sup> in ein leeres Metallorbital von Ti<sup>4+</sup> → mikroreversible Redoxreaktion zu O<sub>2</sub><sup>-</sup>

Entfärbung mit F<sup>-</sup>: Umwandlung in farblosen Komplex:



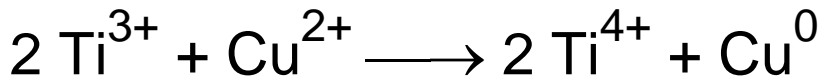
## Reduktion von $\text{TiO}^{2+}$ :



Es liegen  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  Komplexe vor;

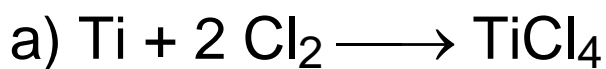
rotviolette Lösung (d-d Übergang, Anreg. v. d-Elektr.)

$d^1$ - $\text{Ti}^{3+}$  starkes Reduktionsmittel:



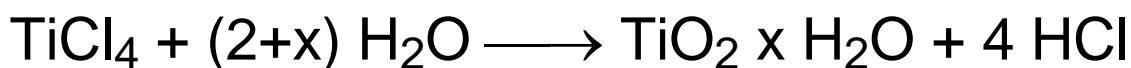
## Ti-Halogenide:

### $\text{TiCl}_4$ kovalentes Titansäurechlorid



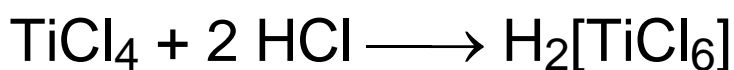
Flüssigkeit (farblos), tetraedrisches Molekül,

starke Lewis-Säure  $\longrightarrow [\text{L}_2\text{TiCl}_4]$



("raucht" an der Luft infolge Hydrolyse, vgl.  $\text{SnCl}_4$ )

### Hexachlorotitansäure (eine Chlorometallsäure):



nur wasserfrei, ansonsten Hydrolyse,

Salze der Hexachlorotitansäure stabil:

z.B.  $\text{Cs}_2\text{TiCl}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{TiCl}_6$

### $\text{TiCl}_3$ ionisches Titantrichlorid (Ionenpotential)



"Ziegler-Natta Katalysator" in Verbindung mit  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  zur Gewinnung von Polyethylen, Polypropylen.

## Zirconium, Hafnium

### Hauptunterschiede zu Ti:

- keine wesentliche Chemie für  $M^{+2,+3}$
- größerer Ionenradius → stabile Komplexe mit  $KZ \geq 6$  (TiCl<sub>4</sub> Flüssigkeit, KZ 4 tetraedr., ZrCl<sub>4</sub> hochschmelzend Koordinationspolymer, KZ 6 oktaedr., verbrückende Cl Liganden).  
KZ 8: Zr(OAc)<sub>4</sub>, Zr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>, ZrF<sub>8</sub><sup>4-</sup>
- O-Basizität ZrO<sub>2</sub> > TiO<sub>2</sub>, Lewis-Acidität TiO<sub>2</sub> > ZrO<sub>2</sub>  
dennoch keine Ionen [Zr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>4+</sup> sondern  
Kondensation zu Isopolysäuren: Zirconylchlorid  
ZrOCl<sub>2</sub> x 8 H<sub>2</sub>O = [Zr<sub>4</sub>(OH)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>16</sub>]<sup>8+</sup> 8 Cl<sup>-</sup> KZ 8,  
saure Reaktion infolge Hydrolyse

## 14. Vanadiumtriade: Gruppe 5

### V, Nb, Ta

Elektronenkonfiguration:  $ns^2 (n-1)d^3$  ( $n \geq 4$ )

Oxidationsstufen: bevorzugt +5

V: auch +4, +3, +2 leicht zugänglich

**Stabilität von M(+5):** V < Nb < Ta

In Komplexen, z.B. [V(CO)<sub>6</sub>] und metallorganischen Verbindungen, auch +1, 0, -1

Nb und Ta zeigen ähnliche Eigenschaften

## Analogien zwischen 5. Haupt-/Nebengruppe:

$\text{PCl}_5$  /  $\text{NbCl}_5$  sublimieren, KZ 5(g), KZ 6(s),

L.-Säuren:  $\text{ECl}_5 + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{ECl}_6^-$

saure Oxide  $\text{E}_2\text{O}_5$ , Polyoxosäuren (Polykondensation)

$\text{VOCl}_3$  "Vanadylchlorid",  $\text{POCl}_3$  "Phosphorylchlorid",

kovalente rauchende Flüssigkeiten.

## Vorkommen

V (30) : Nb (6) : Ta (1)

Erze: z.B.  $\text{VS}_4$  Patronit (Disulfid),

Vanadate:  $\text{K}(\text{UO}_2)\text{VO}_4$  Carnotit (V Nebenprodukt der Urangewinnung),  $\text{V}_2\text{O}_5$  im Flugstaub der Erdölverbrennung (fossile maritime Organismen reicherten V an).

Niobate, Tantalate:  $(\text{Fe}, \text{Mn})[\text{NbO}_3]_2$

## Gewinnung der Metalle (Metallurgie):

Struktur von V, Nb, Ta: kubisch innenzenzentriert

$\text{V}_2\text{O}_5 + 5 \text{Ca} \xrightarrow{950^\circ\text{C}} 2 \text{V} + 5 \text{CaO}$

(auch aluminothermisch mit Al  $\longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ )

Hochreines Vanadium: (**van Arkel-de Boer**)

$\text{VI}_2 \xrightarrow{950^\circ\text{C}} \text{V} + \text{I}_2$

**Ferrovanadin** (50% Fe, 50% V) aus  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  /  $\text{V}_2\text{O}_5$  mit Kohle (Legierungszusatz, Werkzeug-/Panzerstahl)

Nb, Ta:  $K_2MF_7$  —frakt. Krist.  $\rightarrow K_2NbF_7 + K_2TaF_7$

Nb, Ta Trennung  $\rightarrow$

$K_2MF_7$  (Schmelze) + Na (l)  $\longrightarrow$  Nb bzw. Ta

$M_2O_5$  Red. mit C  $\rightarrow$  Gefahr Carbidbildung (NbC, TaC)

### Koordinationsverbindungen:

$d^0$  V(+5)  $V_2O_5$  (Redoxkatalysator,  $SO_3$  Gewinnung)  
Vanadate, Polyvanadate s.u.

$VF_5$ , " $VCl_5$ " instabil  $\longrightarrow VCl_4 + 1/2 Cl_2$

Zerfall entropisch begünstigt,  $NbCl_5$  stabil

$d^1$  V(+4)  $VCl_4$  tetraedr. kovalent, flüssig  
 $VOCl_2L_2$  blau, quadr. pyram.  $V=O$  Komplex  
 $VO_2$  oktaedr. s.u.

$d^2$  V(+3)  $VF_3$  oktaedr. ( $ReO_3$  Typ),  $VCl_3$  rotviolett,  
(Schichtstrukt.)

$d^3$  V(+2)  $[V(H_2O)_6]^{2+}$

$d^5$  V(0,-1)  $[V(CO)_6] - 1e^- \rightarrow [V(CO)_6]^-$  (18 VE)

### Redoxchemie in wässriger Lösung (**EXP**)

$d^0 VO_2^+ \rightarrow d^1 VO^{2+} \rightarrow d^2 V^{3+} \rightarrow d^3 V^{2+}$

blassgelb    blau            grün            violett

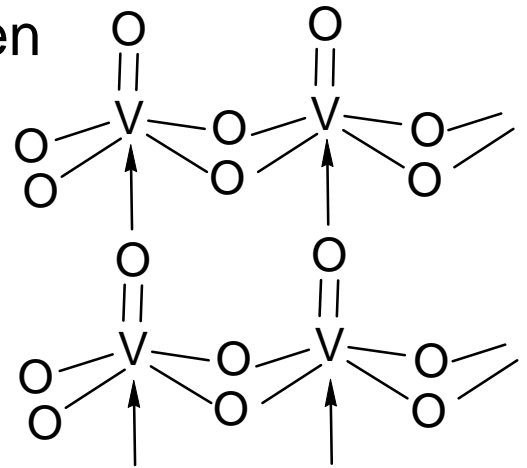
### Vanadium-Oxide:

VO (NaCl-Typ) grau, basisch

$V_2O_3$  (Korund-Typ) schwarz, basisch

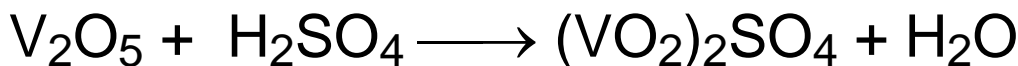
$\text{VO}_2$  (Rutil-Typ) blauschwarz, amphoter

$\text{V}_2\text{O}_5$  (Schichtstruktur aus verzerrten Oktaedern, amphoter orangerot wegen LMCT)

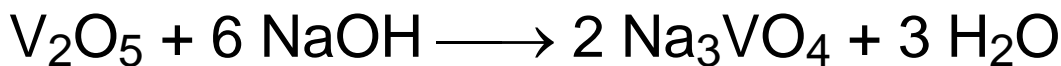


auch Defektstrukturen mit Phasenbreite  $\text{VO}_{1.89} \dots 1.75$

$\text{V}_2\text{O}_5$  Amphoterie: Anhydrid der Vanadiumsäure

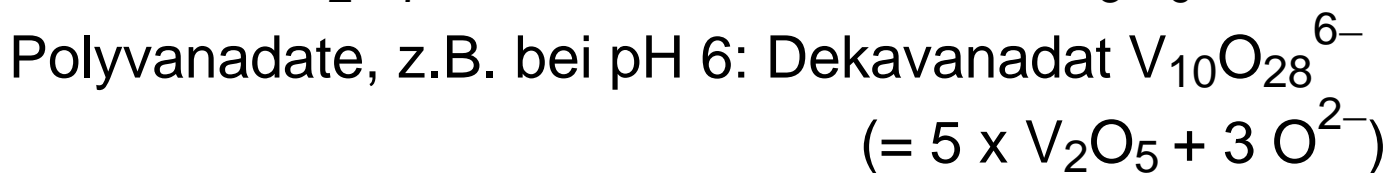


$\text{VO}_2^+$ : Vanadyllionen in wässr. Lösung  $[\text{V}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^+$



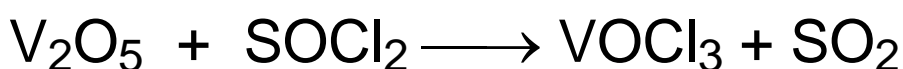
Orthovanadat nur in alkalischen Lösungen

Bei Säurezusatz Kondensation zu Isopolymetallaten:

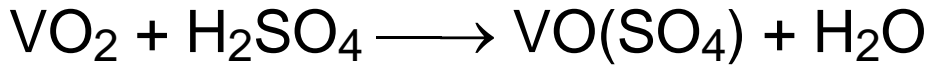


In starken Säuren schließlich  $\text{VO}_2^+$ ,  $\text{VO}^{3+}$

( $d^0$  "Vanadyl"-Säurefunktion):  $\text{VOCl}_3$  "Vanadylchlorid", kovalente rauchende Flüssigkeit.



Bei höheren Temp. reduziert S(+4) das V(+5):



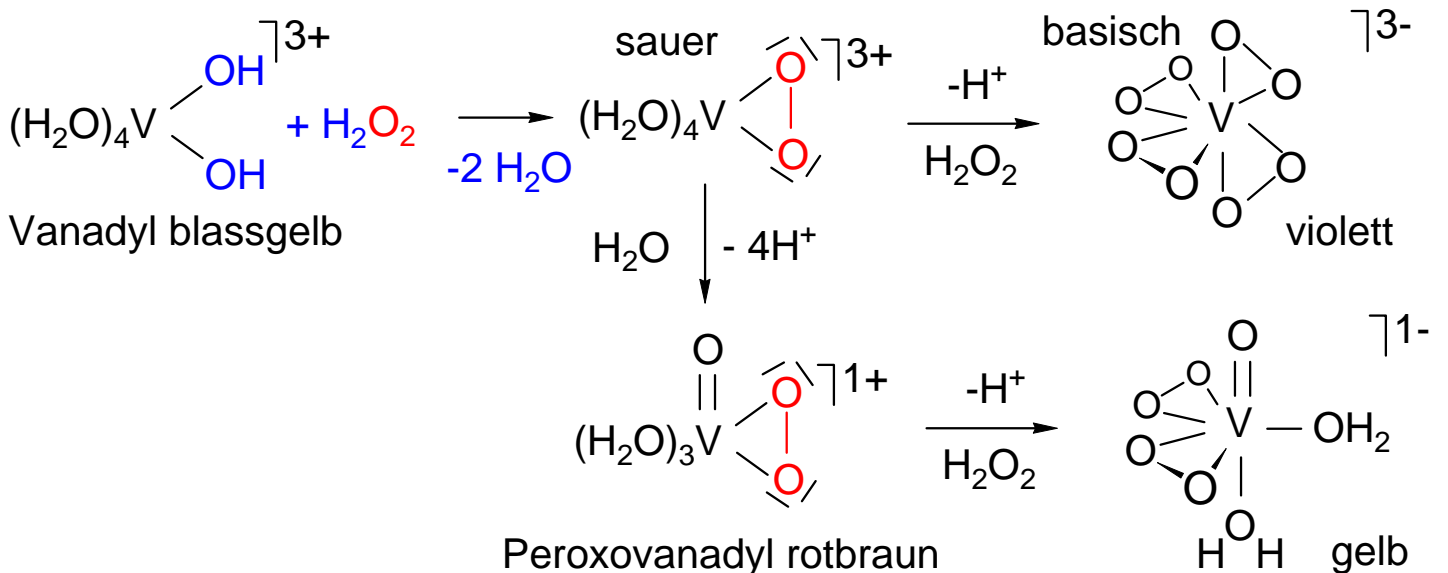
$\text{VO}^{2+}$ :  $d^1$  Vanadyl(+4) -Ion tiefblau

Schwerlösliche Schwermetallvanadate (Minerale):

$\text{Ag}_3\text{VO}_4$  orangerot,  $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$  gelb,  $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$  weiß

### Peroxovanadyl-Spezies (EXP)

kationische im sauren, anionische im neutralen bzw. basischen Medium, Farbe: LMCT



Vanadiumabhängige Haloperoxidasen: Enzyme mit Peroxovanadium-Funktionen oxidieren Halogenid zu Hypohalogenit  $\text{OCl}^-$ ,  $\text{OBr}^-$  (wird zur Chlorierung / Bromierung von Naturstoffen in vivo verwendet).

### Sulfide:

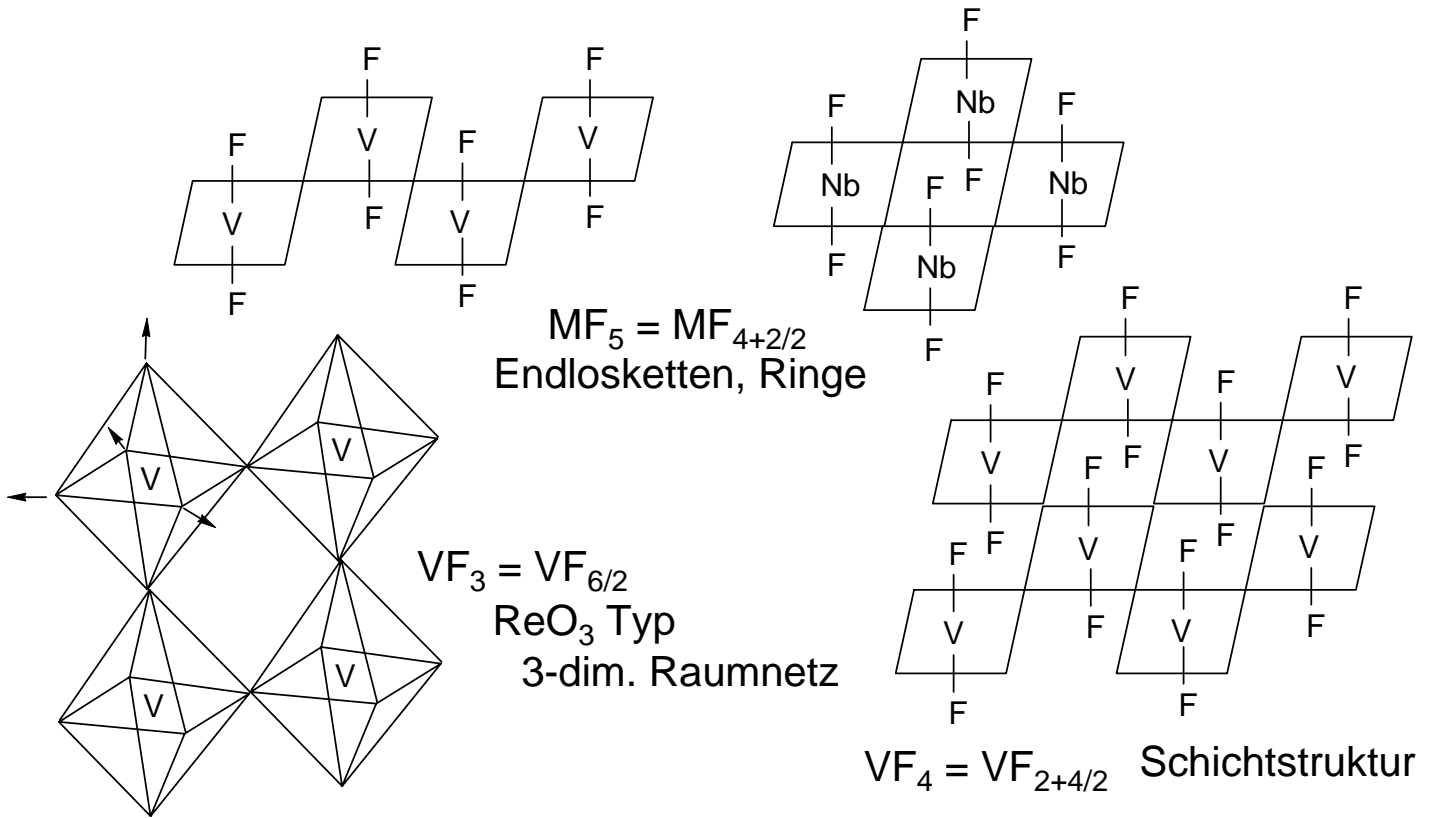


Thiovanadat, z.B.  $\text{K}_3\text{VS}_4$

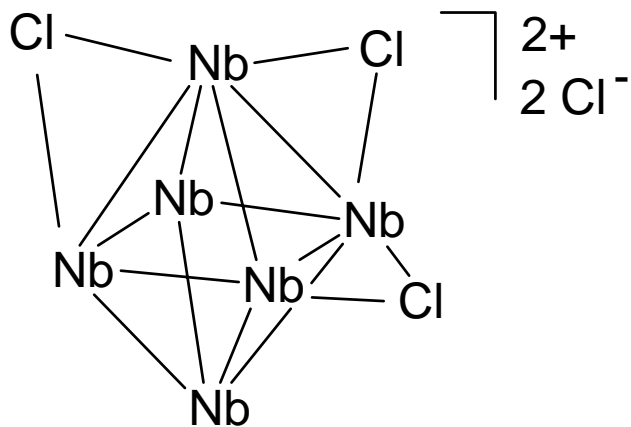
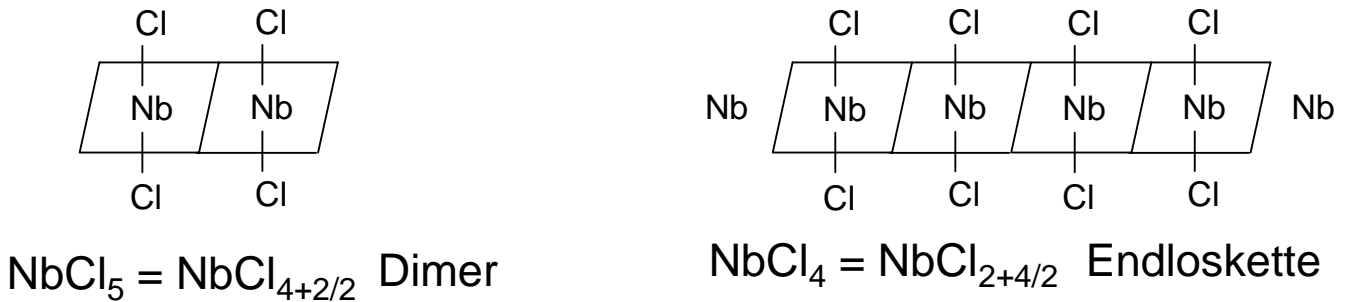
Beim Ansäuern: braunes  $\text{V}_2\text{S}_5$

# Strukturprinzipien der Halogenide:

Fluoride bilden bevorzugt eckenverknüpfte Oktaeder



Chloride bilden bevorzugt kantenverknüpfte Oktaeder



## Subvalente Nb, Ta chloride

### M<sub>6</sub> Metall-Cluster

Metall-Metall-Bdg.



gemischtvalent Nb(+2.33)

12 Cl über 12 Kanten des Oktaeders

2 Chlorid nicht koordiniert

## 15. Chromtriade: Gruppe 6

### Cr, Mo, W

Elektronenkonfiguration

Cr:  $4s^1 3d^5$ , Mo:  $5s^1 4d^5$ , W:  $6s^2 5d^4$

Bei Cr und Mo anomal (halbbesetzte d-Schale: Stabilisierung)

Oxidationsstufen: +2 +3 +4 +5 +6

Mo, W Verbindungen schwerer zu reduzieren als Cr

Mit  $\pi$ -aciden Liganden auch +1 0 -1 -2 z.B.

$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ ,  $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ , Dibenzolchrom  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$

Analogien zwischen 6. Haupt-/Nebengruppe:

Chromsäure  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$  und Schwefelsäure  $\text{SO}_2(\text{OH})_2$   
bzw. flüchtige hochreaktive, oxidierende Säurechloride

Chromylchlorid  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  und Sulfurylchlorid  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .

Anhydride  $\text{CrO}_3$  und  $\text{SO}_3$  bilden Kettenstrukturen  
eckenverknüpfter Tetraeder.

Gasförmige Fluoride  $\text{SF}_6$  und  $\text{WF}_6$  ( $\text{CrF}_6$  bis  $-100^\circ\text{C}$ ).

In der Strukturchemie von W(+6) und Te(+6)

Oxoverbindungen, z.B. Säuren, dominiert das  $\text{EO}_6$   
Oktaeder.

Vorkommen:

Cr: Chromeisenstein  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{O}_4$  (Spinell)

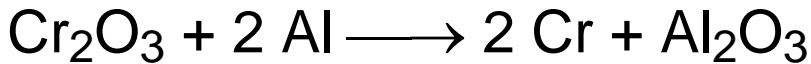
Mo: Molybdänblau  $\text{MoS}_2$

W: Wolframate von Mn, Fe, Ca, Pb:  $\text{M}^{\text{II}}\text{WO}_4$

## Darstellung der Metalle:

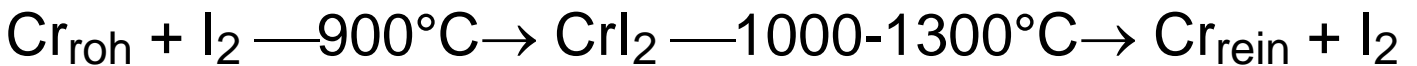
Nicht durch Reduktion mit C, wegen Bildung von Carbiden, z.B. WC (Drehstähle)

**Cr:** a) Thermitverfahren (Goldschmidt)

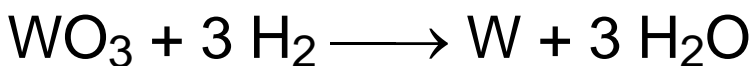


b) elektrolytische Verchromung

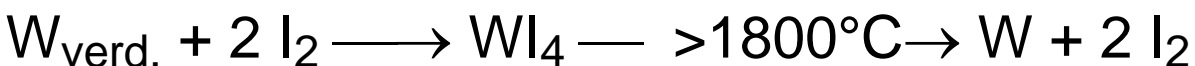
c) hochreines Chrom „van Arkel-de Boer“



**Mo, W:** Reduktion der Oxide  $\text{MO}_3$  mit  $\text{H}_2$



Anwendung der Transportreaktion in der **Halogenlampe** (höhere Temp. / Lichtausbeute, selbstheilender Effekt der W-Wendel):



Für die Legierung mit Fe werden Gemenge aus  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und dem jeweiligen Oxid mit C reduziert,

z.B. **Ferrochrom** (60 % Cr/Fe) aus Chromeisenstein



**Elektrolytische Verchromung** (Vorteil: extrem gute Passivierung durch poredichte Cr-Schicht, die durch eine Oxidschicht „passiviert“ ist → Korrosionsschutz; Nachteil: Lokalelement Fe/Cr bei Beschädigung)

Nachweis der Passivierung:

Cr + verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  /  $\text{HCl}$   $\longrightarrow$  Auflösung zu  $\text{Cr}^{3+}$

Cr + verd./konz.  $\text{HNO}_3$   $\longrightarrow$  keine Auflösung

Cr, Mo, W sehr hohe Schmelzpunkte (**W mit 3380 °C höchster Fp./**Flüchtigkeit eines Metalls/Elements:

Anwendung in Glühlampenwendel)

Cr-Verbindungen als **Pigmente**:

$\text{PbCrO}_4$  Chromgelb,  $\text{PbCrO}_4 \cdot x \text{Pb(OH)}_2$  Chromrot,

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  Chromgrün.

**Schwerlösliche Schwermetallchromate:**

$\text{PbCrO}_4$ ,  $\text{BaCrO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Hg}_2\text{CrO}_4$

$\text{MoS}_2$ : Schmiermittelzusatz zu Ölen; Schichtstruktur

**Chromate, Dichromate (+6):**

a) alkalisch:

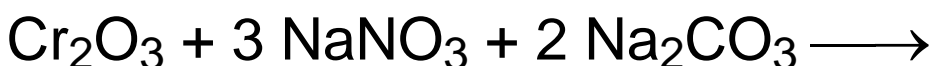


$\text{Cr}^{3+}$  bildet kinetisch sehr stabile Komplexe, z.B.

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (hohe Akt.energie des Lig.austausches)

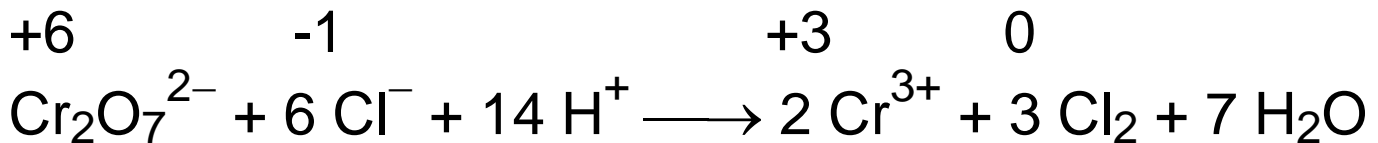
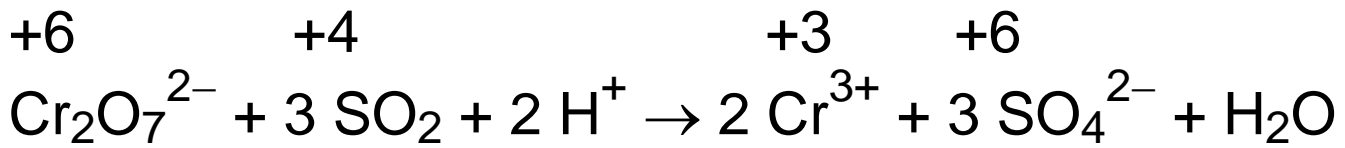
b) in oxidierenden Schmelzen:

Soda-Salpeter-Schmelze

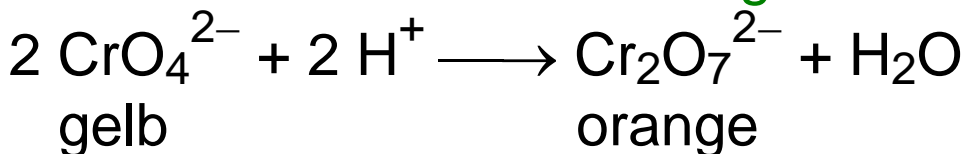


c) im Sauren Oxidation von  $\text{Cr}^{3+}$  mit Peroxodisulfat

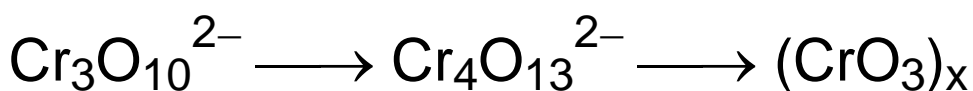
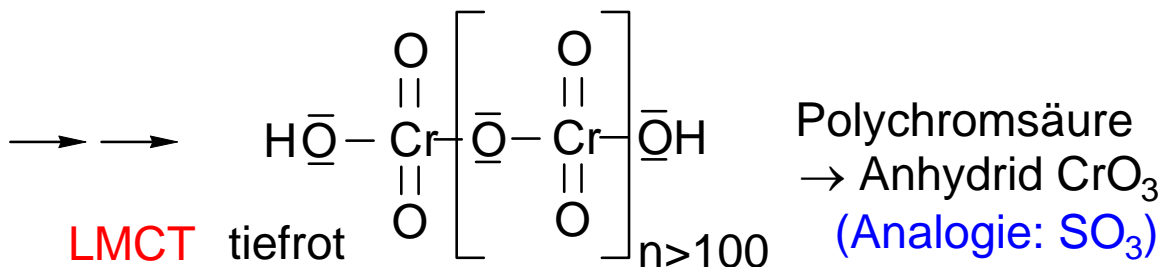
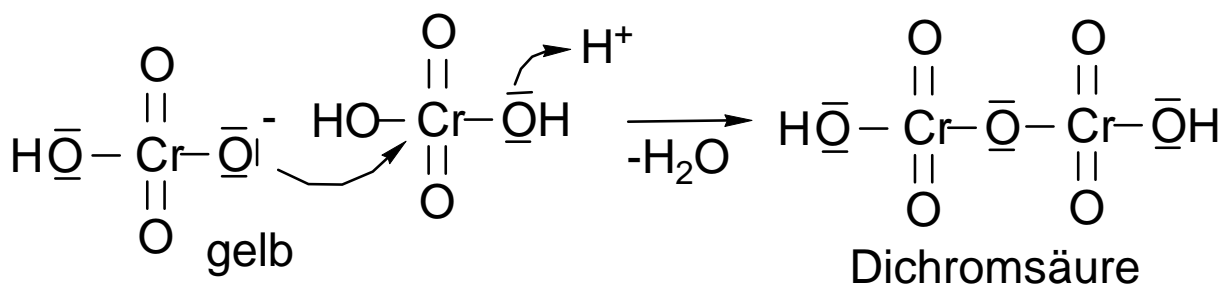
Chromate sind starke Oxidationsmittel:



**Chromat- Dichromat- Gleichgewicht**



Mechanismus der Kondensation von Hydrogenchromat  $\text{HOCrO}_3^-$  in konz. Säure:



Trichromat Tetrachromat  $(\text{CrO}_3)_x$  Eckenverknüpfte Tetraederkette, Endprodukt der Kondensation, intensiv rot, cancerogen, giftig, starkes Oxidationsmittel

## Isopolysäuren (Isopolyanionen):

- a) **Eckenverknüpfte Tetraeder** bei Si, P, V, Cr:  
Isopolysilicate, -phosphate, -vanadate, -chromate.  
(Vanadium z.T. KZ 5, quadrat. pyr. Ecken- und Kantenverknüpfung).
- b) **Kanten und eckenverknüpfte Oktaeder** bei Mo und W (KZ 6) z.B. Heptamolybdat, Octamolybdat  
 $(\text{NH}_4)_6 [\text{Mo}_7\text{O}_{24}] = [(\text{MoO}_3)_7 + 3 \text{O}^{2-}]$   
 $\text{K}_4 [\text{Mo}_8\text{O}_{26}] = [(\text{MoO}_3)_8 + 2 \text{O}^{2-}]$

## Heteropolysäuren (Heteropolyanionen):

entstehen in Kombination von Molybdat (Wolframat, Vanadat) mit einer zweiten schwachen Oxosäure, bzw. deren Anion  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{TiO}_4^{4-}$ ,  $\text{IO}_6^{5-}$ ,  $\text{TeO}_6^{6-}$  ....

Beispiel:  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-} = [\text{PO}_4(\text{Mo}_3\text{O}_9)_4]^{3-}$

Molybdophosphat gelb, zum Phosphatnachweis

**Keggin-Struktur:** je drei  $\text{MoO}_3$  Baugruppen an jedem der 4 O Atome des zentralen Templations  $\text{PO}_4^{3-}$  ankondensiert, innerhalb dieser  $\text{Mo}_3\text{O}_9$  Einheiten KZ 6 / gemeinsamen Oktaederkanten, dagegen zur benachbarten  $\text{Mo}_3\text{O}_9$  Einheit gemeinsame Ecken.

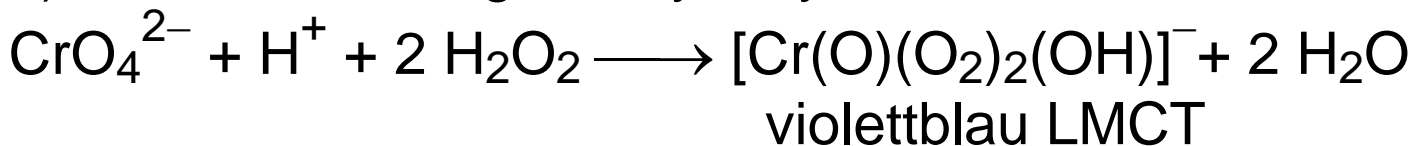
Wolframophosphat  $[\text{PO}_4(\text{W}_3\text{O}_9)_4]^{3-}$

Molybdosilikat  $[\text{SiO}_4(\text{Mo}_3\text{O}_9)_4]^{4-}$

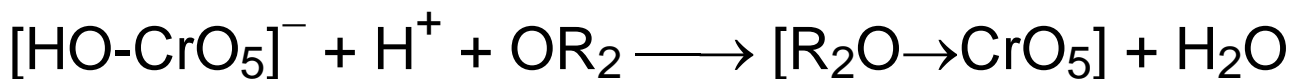
Anwendung als Katalysatoren (mehr als 1000 bekannte Varianten): In der protonierten Säureform, z.B.  $\text{H}_3[\text{PO}_4(\text{Mo}_3\text{O}_9)_4]$ , sehr acide (da geringe Basizität des Anions). Redoxkatalysator, da 12 Mo(+6) elektronisch gekoppelt.

## Peroxoverbindungen des Chroms und Molybdäns

a) in saurer Lösung: Perhydrolyse von Chromat /  $\text{H}_2\text{O}_2$ :

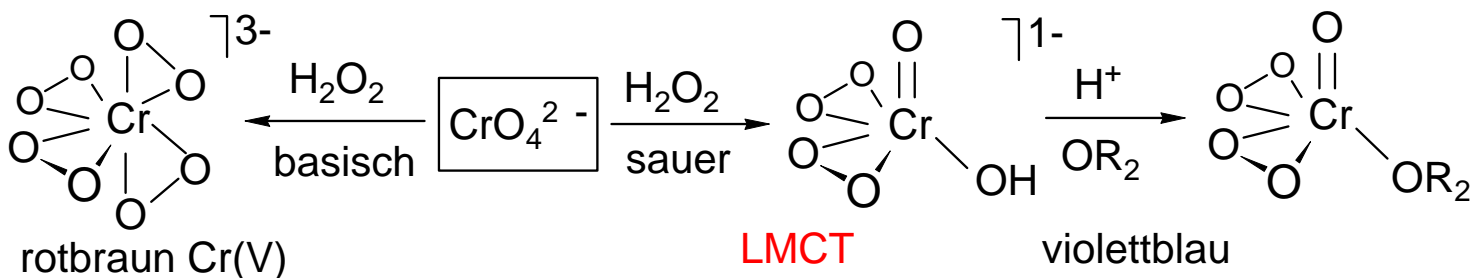


Im Säuren mit Diethylether  $\text{Et}_2\text{O}$  ausschüttelbar:



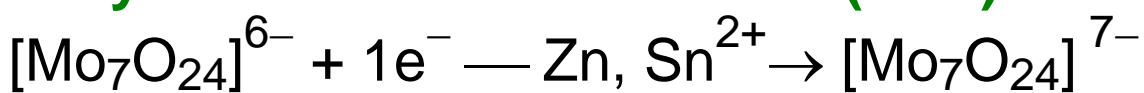
b) in alkalischer Lösung: Peroxochromate (vgl. V)

hierbei Reduktion  $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{5+}$  (Bildung v.  $\text{O}_2$   $[\text{CrO}_8]^{3-}$ )



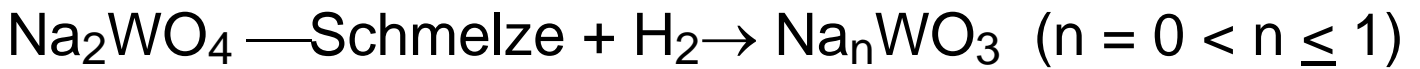
c)  $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2\text{L}]$  Komplexe (gelb, LMCT) lassen sich für die katalytische Aktivierung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  für Oxidationen einsetzen.

## Molybdänblau / Wolframblau: (EXP)



$\text{Mo}^{+5/+6}$  MMCT Intervallenz-Charge-Transfer

**Wolframbronzen  $\text{Na}_n\text{WO}_3$**  (metallischer Glanz, Perowskit-Defektstruktur, von Na stammende Elektronen im Leitungsband)



## Halogenide

Erschöpfende Chlorierung (Chlorstrom):

Chrom  $\rightarrow$   $\text{CrCl}_3$  violette Kristalle (eher ionisch, polym.)

Molybdän  $\rightarrow$   $\text{MoCl}_5$  schwarzgrüne subl. Krist. (koval.)

Wolfram  $\rightarrow$   $\text{WCl}_6$  schwarzviolette subl. Krist. (kovalent)

“ $\text{MCl}_6$ ” (M= Cr, Mo) nicht existent, M-Cl Homolyse

$\text{CrF}_6$  Zers.  $> -100^\circ\text{C}$ ,  $\text{MoF}_6$ ,  $\text{WF}_6$  sind Gase (kovalente Lewis-Säuren, z.B.  $\text{— F}^- \rightarrow \text{WF}_8^{2-}$ )

Techn. Darstellung der Halogenide über

Carbochlorierung. z.B.  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{C} + \text{Cl}_2$

## Subvalente Acetate, Halogenide $\text{MX}_2$ :

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  wie alle Cr(+2) Verbindungen starkes Reduktionsmittel, Darstellung über Red. von Cr(+3) mit Zn/ $\text{H}^+$  unter Ausschluss von Sauerstoff  $\longrightarrow$  Zugabe

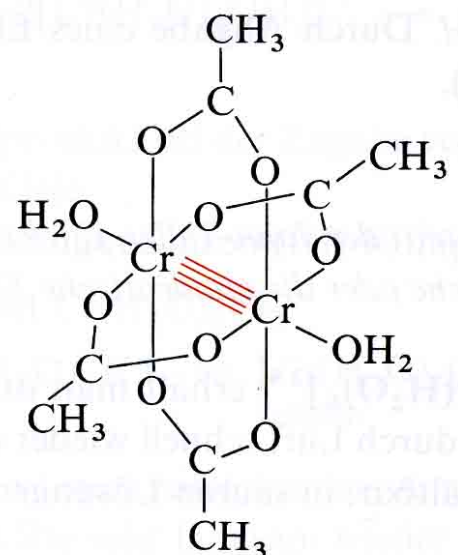
von Acetat führt zu dinuklearen Chrom(II)-acetat mit einem extrem kurzen Cr-Cr Abstand

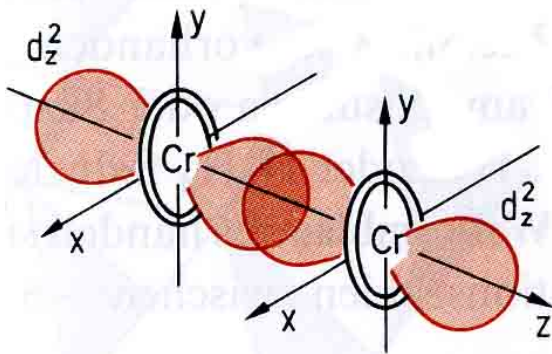
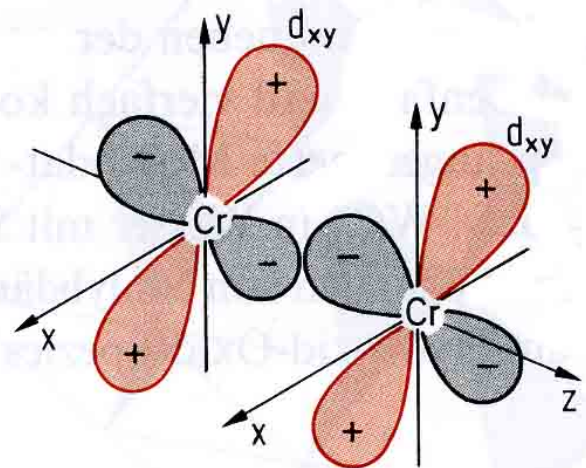
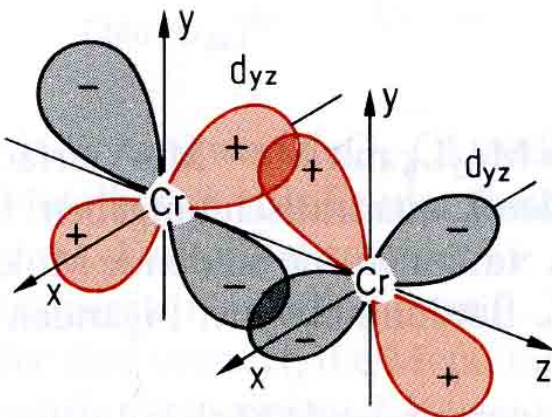
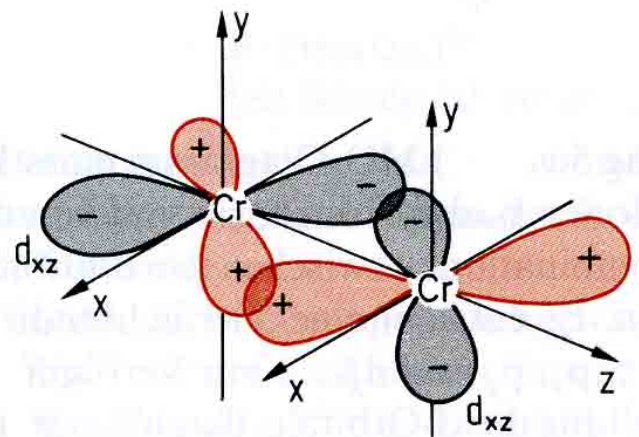
$\rightarrow$  **Cr-Cr-Vierfachbindung**

1  $\sigma$  Bdg. keine Knotenebene,

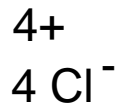
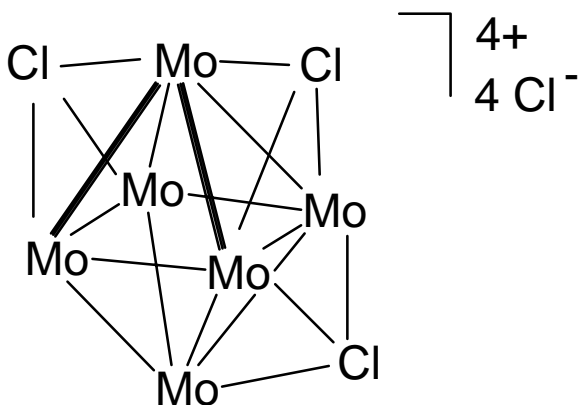
2  $\pi$  Bdg. eine Knotenebene,

1  $\delta$  Bdg. zwei Knotenebenen.



 $\sigma$ -Bindung $\delta$ -Bindung $\pi$ -Bindung $\pi$ -Bindung

Bei den 4d- und 5d-Homologen  $\text{MoX}_2$  und  $\text{WX}_2$  werden je nach sterischem Anspruch der Reste X entweder Vierfachbindungen oder die Assoziation zu Metall-Clustern mit M-M Einfachbindungen beobachtet:



**Subvalente Mo, W chloride**

**$\text{M}_6$  Metall-Cluster**

Metall-Metall-Bdg.

**$\text{Mo}_6\text{Cl}_{12} = [\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+} \text{Cl}_4$**

M(+2)

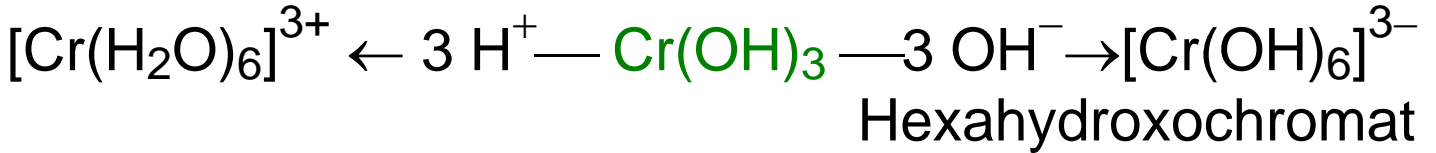
8 Cl überkappen 8 Flächen d. Oktaed.

4 Chlorid nicht koordiniert

## Chemie des Cr(III) in wässriger Lösung:

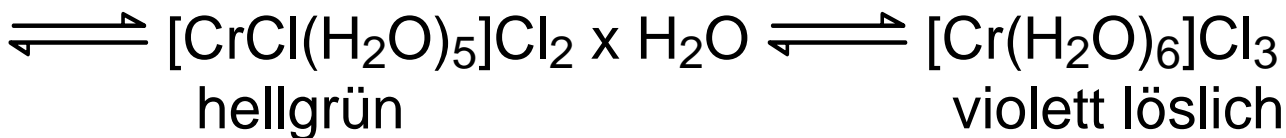
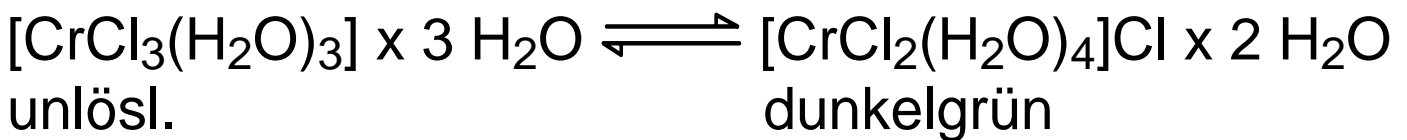
Cr(+3) ist wie Al(+3) **amphoter**:

**Cr(OH)<sub>3</sub>** löst sich in Säuren und Basen:



## Hydratisomerie:

Chloridliganden und Aqualiganden verteilen sich bei gleicher Zusammensetzung anders auf innere /äußere Koordinationssphäre



**d<sup>3</sup>-Cr<sup>3+</sup> Ionen** in oktaedrischer Umgebung CrL<sub>6</sub>

gehören zu den wenig reaktiven ("**inerten**")

Übergangsmetallionen, die o.g. Hydrolyse der Cr-Cl Bindung durch Wasser (**Ligandsubstitution**) erfolgt sehr langsam, da sowohl assoziativer als auch dissoziativer Reaktionsweg mit einer hohen Ligandenfeldaktivierungsenergie belegt sind (→ VL Koordinationschemie, Hauptstudium).

## Chrom(IV)-Magnetpigmente:

CrO<sub>2</sub>: Chromdioxid, ferromagnetisch, ungewöhnliche Ox.-stufe +4, Rutil-Typ, für magnet. Informationsträger.

## 16. Mangantriade Gruppe 7 Mn, Tc, Re

Elektronenkonfiguration:  $ns^2 (n-1)d^5$  ( $n \geq 4$ )

### Oxidationsstufen:

**Mn** wichtigstes Metall der Gruppe

Ox.stufen-Chamäleon (**befavorzte Ox.stufe, s.u.**):

**niedrige Ox.stufen** nur mit  $\pi$ -Akzeptorliganden (CO...)

**hohe Ox.stufen** nur mit  $\pi$ -Donatorliganden ( $O^{2-}$  ....)

- 1  $Mn(CO)_5^-$  Pentacarbonylmanganat
- 0  $Mn_2(CO)_{10}$  Dimangandecacarbonyl (Mn-Mn)
- +1  $CpMn(CO)_3$  Cyclopentadienyl  $[\eta^5-C_5H_5]^-$
- +2  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$   $d^5$  high-spin, schwach rosa
- +3  $[Mn(acac)_3]$  Acetylacetonat  $[O=CMe-CH=CMe-O]^-$
- +4  $MnO_2$  Braunstein, Manganat(IV)  $CaMnO_3$  braun
- +5  $[MnO_4]^{3-}$  Manganat(V) blau
- +6  $[MnO_4]^{2-}$  Manganat(VI) grün
- +7  $[MnO_4]^-$  Permanganat(VII) violett

**Tc, Re:** bevorzugt +4, +5, +6 und +7

$[M(H_2O)_6]^{2+}$  (M = Tc, Re) nicht existent, da Wasser zu  $H_2$  reduziert würde. Umgekehrt sind die  $d^0$  M(+7)-Verbindungen  $Re_2O_7$  und  $KReO_4$  (Perrhenat) im Vergleich zu Mn-Analoga stabil (Regeltrend).

## Analogien zwischen 7. Haupt-/Nebengruppe:

...wie immer nur bei  $d^0$  Metall-Verbindungen:

$\text{MnO}_4^-$  und  $\text{ClO}_4^-$  oxidierende Oxoanionen, insbesondere im Säuren (pH abhängiges Potential); kovalente, stark endotherme Anhydride (explosiv)  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  /  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ . Flüchtige Fluoride  $\text{IF}_7$ ,  $\text{ReF}_7$ .

## Vorkommen und Metallurgie:

$\text{MnO}_2$  Braunstein (Rutil-Typ)

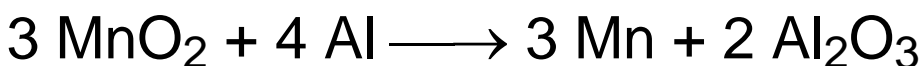
$\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  Hausmannit (Spinell-Typ  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ )

## Mangan Darstellung:

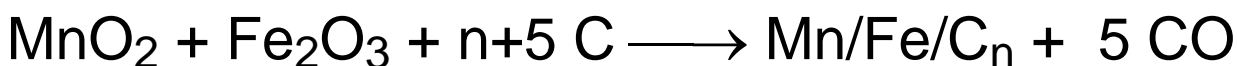
nicht über Koks, da Carbiddbildung

a) elektrolytisch  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}$  (unedel, nicht passiviert)

b) aluminothermisch (Goldschmidt-Verfahren)



c) als Ferromangan (Legierung für Stahlerzeugung):



**Technetium = künstliches Element:**  ${}_{43}^{93}\text{Tc}$  wird aus

Endprodukten der Uran-Spaltung extrahiert. Einsatz in Radiodiagnostik:  $\beta$ -Strahler ( $\tau = 200.000 \text{ a}$ )

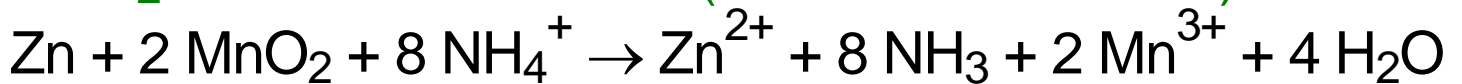
**Rhenium** aus Flugstaub der Röstprozesse von  $\text{MoS}_2$ .  
In wässriger Lösung wird schwerlösliches  $\text{KReO}_4$   
ausgefällt (Parallele: rel. schwerlös.  $\text{KClO}_4$ ).

Reduktion der Tc/Re Oxide mit  $\text{H}_2$  (Parallele: Mo, W).

### Anwendungen für Mangan:

Legierungsbestandteil (Ferromangan)

#### $\text{MnO}_2$ in Trockenbatterien (Leclanché-Element):

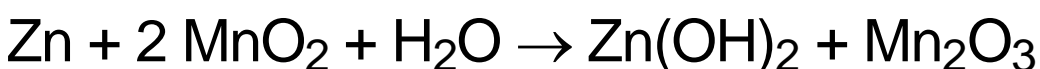


$\text{NH}_4^+$  Paste dient als  $\text{H}^+$  Spender

$\text{MnO}_2$  dient zur Umwandlung von  $\text{H}_2$  (aus  $\text{Zn} + \text{NH}_4^+$ )

$\text{Zn}^{2+}$  dient als Scavenger für  $\text{NH}_3$  (als  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ )

#### $\text{MnO}_2$ in Alkali-Batterie (basische Bedingungen):



#### $\text{MnO}_2$ als "Glasmacherseife"

grüne Moselweinflasche:  $\text{Fe}(+2)$  Silikat

braune Rheinweinflasche:  $\text{Fe}(+3)$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$

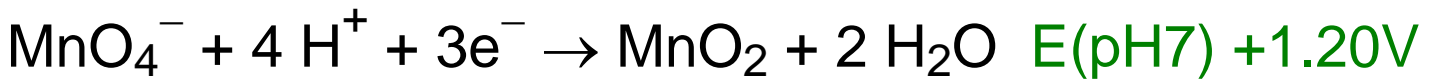
$\text{Fe}(+2)$  Silikat +  $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Fe}(+3) + \text{Mn}(+3)$  Silikat (violett) = Komplementärfarbe zu grün,  $\longrightarrow$  Grünglas wird durch  $\text{MnO}_2$  bei genauer Dosierung entfärbt.

#### Keramische Ferrite ( $\text{Mn}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}}$ ) $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ (Spinell-Typ)

ersetzen teure metallische Magnete in Fernsehgeräten / Elektronenstrahlröhren. 0.3-1.0 kg Ferrit / Gerät.

Die Natur verwendet im **Photosystem II** einen gemischtvalenten  $\text{Mn}^{\text{III/IV}}$ -Oxo-Cluster als Elektronentransfer-Katalysator zwecks Oxidation von Wasser zu  $\text{O}_2$ .

Vergleiche: Permanganat ist in Wasser metastabil, thermodynamisch gesehen sollte es Wasser zu  $\text{O}_2$  oxidieren, Reaktion kinetisch jedoch inhibiert, Prozess photolytisch aktivierbar, daher braune Flaschen:



**Manganometrie** in saurer Lösung,

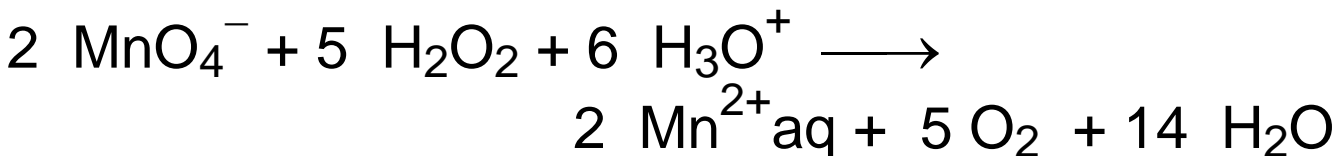
Vorteil: selbstindizierend,

Problem: Redoxreaktion katalysiert durch  $\text{Mn}^{2+}$  (Zeit, langsame Zugabe);

Nachteil: Stabilität des Titers (metastabil, lichtempf.).

Quantitativ bestimmbare Reduktionsmittel:

$\text{Fe}(+2)$ , Oxalsäure, Nitrit, Sulfit und sogar Peroxid (!) ....



## Verbindungen des Mangans:

**Ionenpotential** bestimmt chem. Charakter:



**Mn(+2)** stabilste Oxidationsstufe, d-Orb. halb besetzt  
 $d^5$  high-spin Oktaederkomplexe typisch  
 low spin nur mit extrem starken Lig.  $\text{CN}^-$  ...

Typisch für isoelektronische  $d^5$  hs Ionen  $\text{Mn}^{2+}$  /  $\text{Fe}^{3+}$ :  
 Magnetisches Moment geringer als erwartet wegen  
 Neigung zur Ausbildung OH- oder Cl-verbrückter okta-  
 edr. Mehrkernkomplexe  $\text{L}_n\text{Mn}(\mu^2\text{-X})_2\text{MnL}_n \rightarrow$  durch  
**antiferromagnetische Kopplung** der 2 x 5 ungepaarten  
 Elektronen resultiert ein geringerer Gesamtspin.

Maskierung durch Komplexbildung:

$[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  keine Fällung von  $\text{Mn}(\text{OH})_2$

$\text{Mn}^{2+}$ -Verbindungen sind nur schwach rosa gefärbt  
 (d-d Übergänge spin-verboten und unwahrscheinlich).

Langsame Oxidation von farblosem  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  an Luft

$$2 \text{Mn}(\text{OH})_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{MnO}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O} \text{ (braun)}$$

$$+ \text{O}_2 \longrightarrow \text{MnO}(\text{OH})_2 \text{ — } -\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{MnO}_2$$

**Mn(+3):** Nur im festen Zustand und in Komplexen,  
 da  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  zur Disproportionierung zu  
 $\text{MnO}_2$  und  $\text{Mn}^{2+}$  neigt

$\text{MnO}_2 \text{ — } 600^\circ\text{C} \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \text{ — } 800^\circ\text{C} \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 \text{ (+O}_2\text{)}$

Stabile Halogenokomplexe:  $\text{KMnF}_4$ ,  $\text{K}_2\text{MnF}_5$

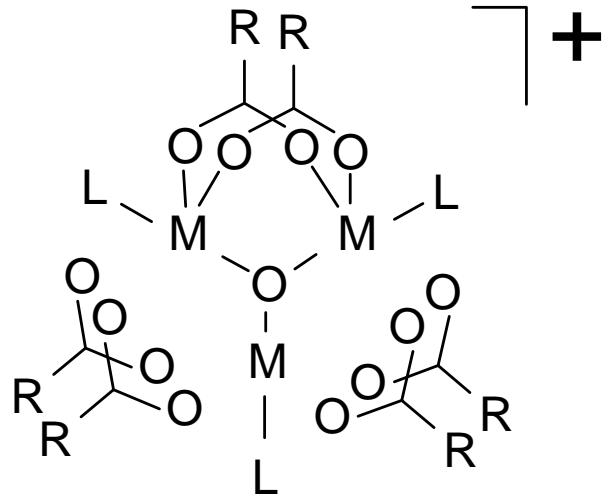
Trigonales  $\text{Mn}_3(\mu^3\text{-O})$  Strukturmotiv:

Basische M(III)-Acetate  
gleiches Strukturmotiv



$\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{Py}$

$\text{M} = \text{Mn(III)}, \text{Cr(III)}, \text{Fe(III)}$



**Mn(+4):**  $\text{MnO}_2$  Rutil-Struktur;  
katalytische Eigenschaften ( $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfall)

$\text{MnCl}_4$  relativ instabil  $\xrightarrow{\Delta} \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2$

$\text{MnCl}_4 + 2 \text{KCl} \longrightarrow \text{K}_2\text{MnCl}_6$

Mn(+4) Oxidationsmittel im Weldon-Prozess:

$4 \text{NaCl} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{MnO}_2 \longrightarrow$

$\text{Cl}_2 + 2 \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MnCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

**Mn(+5) bis Mn(+7):**

Alle niederen Oxidationsstufen führen in der  
alkalischen **Oxidationsschmelze zu  $d^1$  Mn(+6):**

$\text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3 \longrightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{CO}_2$

Manganat(VI) im Alkalischen grüne Lösung;

Beim Ansäuern  $\rightarrow$  Disproportionierung:

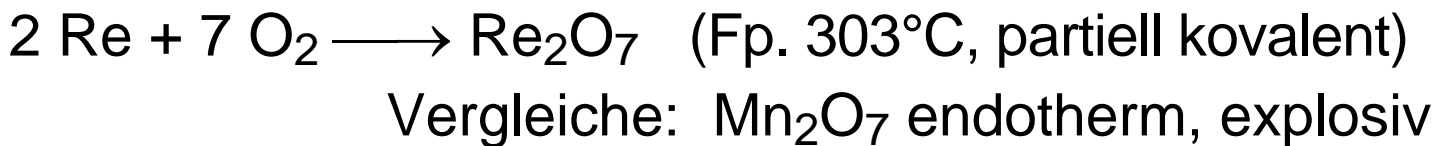


**EXP** Glycerin +  $\text{KMnO}_4$ : Selbstentzündung 15 Sek.

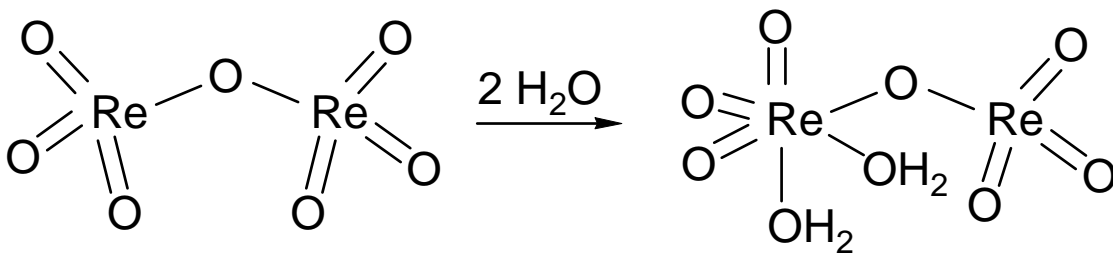
## Tc, Re - Verbindungen

Tc Verbindungen ähneln sehr den Re Verbindungen (Grund: Lanthanoidenkontraktion), außer dass sie  $\beta$ -Strahler sind.

**$\text{Re}_2\text{O}_7$  Dirheniumheptoxid** entsteht in exothermer Reaktion bei Verbrennung von Rhenium:



Anhydrid der Rheniumsäure " $\text{HReO}_3$ ",  
die als asymmetrisches Hydrat kristallisiert:



Tetraeder und Oktaeder mit gemeinsamer Ecke.

$\text{ReO}_4^-$  Perrhenat farblos, da LMCT Bande im UV

**$\text{ReO}_3$  Strukturtyp:** allseitig **ecken**verknüpfte Oktaeder  $\text{ReO}_{6/2}$ ,  $d^1$  Elektron befindet sich im Leitungsband, das über den gesamten Kristall delokalisiert ist (rot, metallisch glänzend).

Im Unterschied zu Mangan gibt es **keine binären Oxide der Oxidationsstufen +2, +3.**

## Re-Halogenide

durch Direktsynthese aus Elementen

ReF<sub>7</sub> Gas, Lewis-Säure, einziges Heptafluorid der ÜM

ReX<sub>6</sub> (X = F, Cl)

ReX<sub>5</sub> (X = F, Cl, Br)

ReX<sub>4</sub> (X = F, Cl, Br, I)

ReX<sub>3</sub> (X = –, Cl, Br, I)

ReF<sub>7</sub> + F<sup>-</sup> → [ReF<sub>8</sub>]<sup>-</sup> quadratisches Antiprisma

## Interessante subvalente Halogenide von d<sup>4</sup> Re(+3)

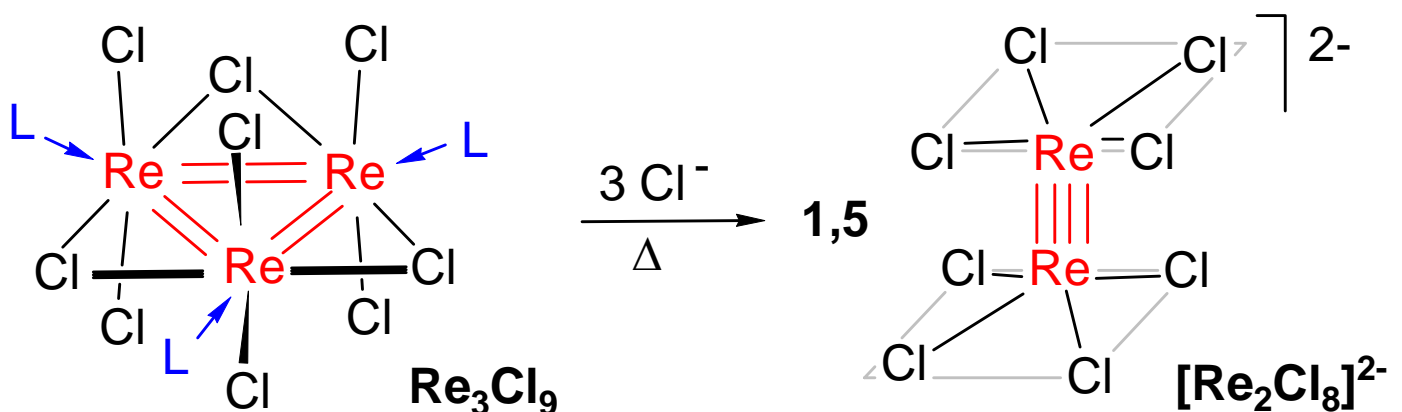
Therm. Zersetzung von ReX<sub>5</sub> → ReX<sub>3</sub> + X<sub>2</sub> (X = Cl, Br)

d<sup>4</sup> Re(+3) besitzt 4 ungepaarte Metallelektronen →

Stabilisierung von ReX<sub>3</sub> als trinuklearer Re<sub>3</sub>-Cluster mit 2 Re=Re Doppelbindungen pro Re Atom oder Clusterabbau in Gegenwart zusätzlicher

Chloridliganden zu Oktachloro-dirhenat mit Re-Re

Vierfachbindung (Parallelen NbX<sub>2</sub>, TaX<sub>2</sub>, MoX<sub>2</sub>, WX<sub>2</sub>).



## Hochvalenter Re(+7) Hydridokomplex [ReH<sub>9</sub>]<sup>2-</sup>

KReO<sub>4</sub> + K / Ethylendiamin → K<sub>2</sub>ReH<sub>9</sub>

Struktur: dreifach flächenüberkapptes trigon. Prisma