

AC-2 Skriptum (Sundermeyer)

Einführung in die Koordinationschemie und Chemie der Übergangsmetalle (4 SWS)

11.1 Systematik der Elektronenkonfiguration

Auffüllung der d- und f-Energieniveaus (PSE)

↓ n (Hauptquantenzahl)

1s

2s 2p

3s 3p 3d

4s 4p 4d 4f

5s 5p 5d 5f

6s 6p 6d (6f)

$l = 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3$ (Nebenquantenzahl)

Übergangselemente (d-Metalle Gruppen 3-12):

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 ${}_{31}\text{Ga}$

${}_{21}\text{Sc}$ ($3d^1 4s^2$) → ${}_{30}\text{Zn}$ ($3d^{10} 4s^2$) 3d-Metalle (1. Üg.reihe)

${}_{39}\text{Y}$ ($4d^1 5s^2$) → ${}_{48}\text{Cd}$ ($4d^{10} 5s^2$) 4d-Metalle (2. Üg.reihe)

${}_{57}\text{La}$ ($5d^1 6s^2$) → ${}_{80}\text{Hg}$ ($5d^{10} 6s^2$) 5d-Metalle (3. Üg.reihe)

${}_{89}\text{Ac}$ ($6d^1 7s^2$) → ${}_{112}\text{EkaHg}$ ($6d^{10} 7s^2$) 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:

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

Cr: $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$ nicht $3d^4 4s^2$

Cu: $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$ nicht $3d^9 4s^2$

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

W: $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^4 6s^2$ nicht $4f^{14} 5d^5 6s^1$

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; s - und d -Valenzelektronen VE werden zusammengefasst zu **einer Elektronenkonfiguration d^n des Metallkations:**

d^0 : alle Valenzelektr. abgegeben, höchste Ox.stufe

d^n : alle Valenzel. vorhanden, Ox.0 = Elem.d. Gruppe n

d^0 Ti(+4) V(+5) Cr(+6) Mn(+7) Os(+8)

d^1 Ti(+3) V(+4) Cr(+5) Mn(+6)

d^2 Ti(+2) V(+3) Cr(+4) Mn(+5) Fe(+6)

d^3 Ti(+1) V(+2) Cr(+3) Mn(+4)

d^4 Ti(0) V(+1) Cr(+2) Mn(+3)

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 Koordinationslehre von Alfred Werner Nobelpreis 1913

Bahnbrechende Erkenntnis: Es gibt Verbindungen, in denen das Zentralatom mehr Bindungen eingeht, als es dessen Wertigkeit / Oxidationsstufe entspricht.

Definition eines Komplexes (A. Werner ca. 1900):

Ein **Komplex** ist eine **Koordinationsverbindung**,

in der das Zentralatom (eine **Lewis-Säure**) typischerweise von **mehr Liganden** (anionischen oder neutralen **Lewis-Basen**) symmetrisch umgeben ist, **als** es der **Hauptvalenz** (= Wertigkeit, Oxidationsstufe) des Zentralatoms entspricht.

Beispiele: $[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+\text{Cl}^-$

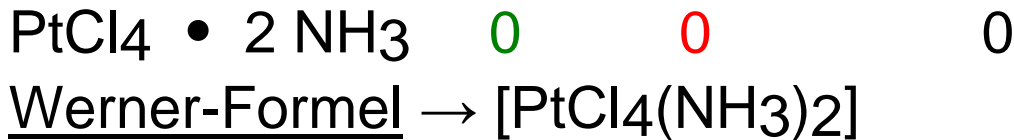
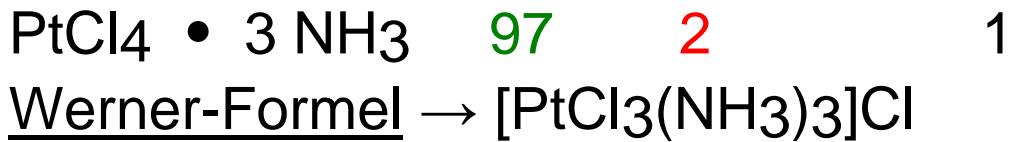
Alfred Werner's experimentelle Methodik:

1. Fällungsreaktionen mit Überschuss Ag^+ :

CoCl_3	• 6 NH_3	gelb	3 $\text{AgCl} \downarrow$	$\rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
CoCl_3	• 5 NH_3	purpur	2 $\text{AgCl} \downarrow$	$\rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
CoCl_3	• 4 NH_3	grün	1 $\text{AgCl} \downarrow$	(Isomer 1) trans
CoCl_3	• 4 NH_3	violett	1 $\text{AgCl} \downarrow$	(Isomer 2) cis
CoCl_3	• 3 NH_3	violett	0 $\text{AgCl} \downarrow$	$\rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$

2. Leitfähigkeitsmessungen $\Lambda_M / \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$:

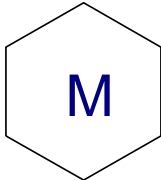
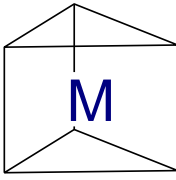
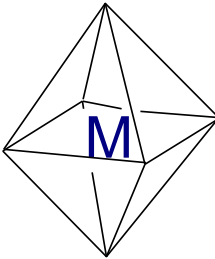
empir. Formel	Λ_M	Σ Ionen	Chlorid (fällbar)
$\text{PtCl}_4 \cdot 6 \text{NH}_3$	523	5	4
<u>Werner-Formel</u>	$\rightarrow [\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$		
$\text{PtCl}_4 \cdot 5 \text{NH}_3$	404	4	3
<u>Werner-Formel</u>	$\rightarrow [\text{PtCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$		
$\text{PtCl}_4 \cdot 4 \text{NH}_3$	229	3	2
<u>Werner-Formel</u>	$\rightarrow [\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$		



1. Werner'sches Postulat:

Co(III) und Pt(IV) haben in diesen Verbindungen die gleiche, einheitliche „sekundäre Valenz“ (Nebervalenz) = **Koordinationszahl KZ** (nach heutiger Sprechweise)

3. Symmetrieüberlegungen (Zahl der beobachtbaren Stereoisomere):

KZ 6				gefunden
MAB_5	1	1	1	1
MA_2B_4	3	3	2	2
MA_3B_3	3	3	2	2

Das Oktaeder ist das wichtigste Strukturmotiv der Koordinationschemie der d-Metalle !

2. Werner'sches Postulat:

Koordinationsverbindungen haben eine bestimmte räumliche Struktur, wobei die **Liganden möglichst symmetrisch um das Zentrum angeordnet** sind.

Koordinationspolyeder im Überblick nach KZ

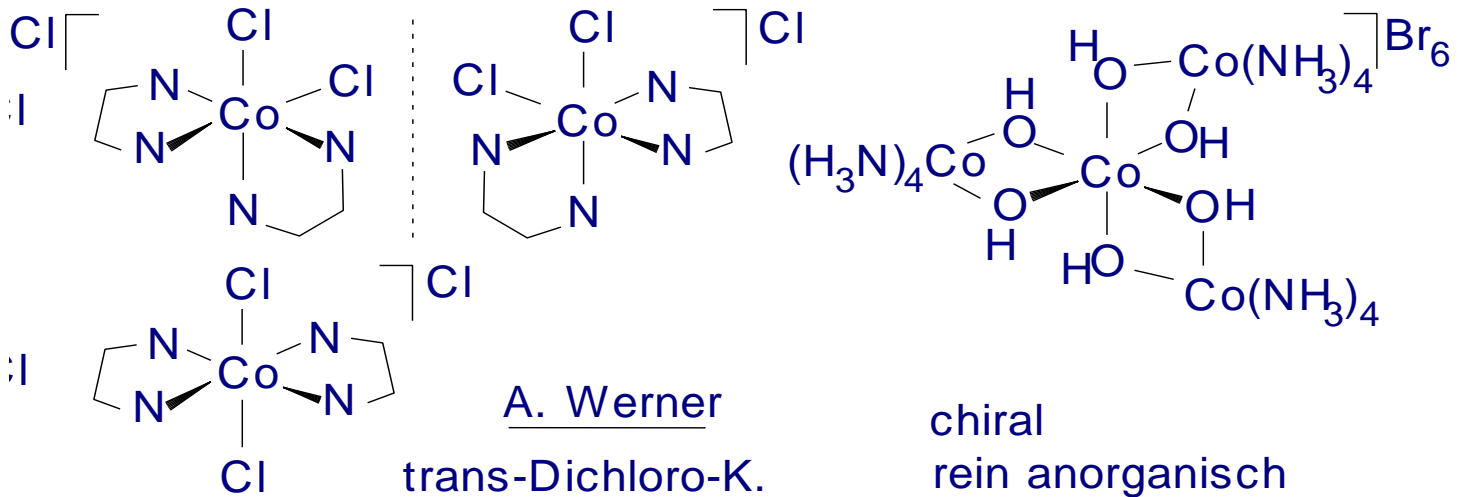
K Z 2	linear L-M-L	d¹⁰ : Pt ⁰ , Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Hg ²⁺ , [Ag(NH ₃) ₂] ⁺ , [CuCl ₂] ⁻ , [Au(CN) ₂] ⁻
K Z 3	trigonal planar seltener pyramidal	[HgI ₃] ⁻ , Cr(NR ₂) ₃ , Pt(PR ₃) ₃ , [SnCl ₃] ⁻ (nur bei Hauptgruppen gilt VSEPR Modell !)
K Z 4	tetraedrisch quadratisch- planar	d⁰ : [VO ₄] ³⁻ , [CrO ₄] ²⁻ , [MnO ₄] ⁻ , [OsO ₄], [VOCl ₃], [CrO ₂ Cl ₂], d¹⁰ : [ZnCl ₄] ²⁻ , [HgI ₄] ²⁻ , Ni(CO) ₄ aber auch [Cd(CN) ₄] ²⁻ , [CoCl ₄] ²⁻ , [NiCl ₄] ²⁻ , [FeCl ₄] ⁻ , [MnCl ₄] ²⁻ , [VCl ₄] ⁻ , d⁸ : (Co ⁺), Ni ²⁺ , Rh ⁺ , Pd ²⁺ , Ag ³⁺ , Ir ⁺ , Pt ²⁺ , Au ³⁺ , [RhCl(PPh ₃) ₃] (Wilkinson-Kat.), [IrCl(CO)(PPh ₃) ₂] (Vaska-Kompl.), [Ni(CN) ₄] ²⁻ , [L ₂ PtCl ₂], [Pt(CN) ₄] ²⁻

K Z 5	Trigonal- bipyramidal tbp quadratisch- pyramidal qpy	d8: [Fe(CO) ₅], [Mn(CO) ₅] ⁻ , [Co(CNR) ₅] ⁺ (Isonitril CNR) [VO(acac) ₂] Vanadylacetylacetonat, [Ni(CN) ₅] ³⁻
K Z 6	oktaedrisch Oktaeder	häufigstes Koord.polyeder, Cr ³⁺ und Co ³⁺ fast ausschließlich ! [M(OH ₂) ₆] ^{m+} , [M(NH ₃) ₆] ^{m+} , [M(CN) ₆] ^{m-} , [M(CO) ₆], , [CoF ₆] ⁻ , [AlF ₆] ⁻ , [Ca(EDTA)] ²⁻ .
K Z 7	pentagonal- bipyramidal	[UF ₇] ²⁻ , [ZrF ₇] ³⁻ , [TaF ₇] ²⁻
K Z 8	Würfel (sehr selten) → Quadr. Antiprisma → Dodekaeder	[UF ₈] ³⁻ und Fluorometallate der Seltenerdmetalle. [TaF ₈] ³⁻ , [ReF ₈] ²⁻ , [Mo(CN) ₈] ⁴⁻
K Z 9	Dreifach- überkapptes trigonales Prisma	[ReHg] ²⁻ , [Nd(OH ₂) ₉] ³⁺ .

Weitere Leistungen A. Werners:

Erste optisch aktive rein anorganische Verbindungen mit Ethylendiamin-Chelatliganden:

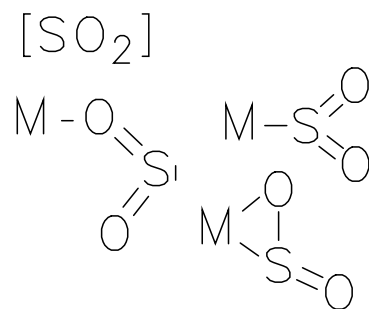
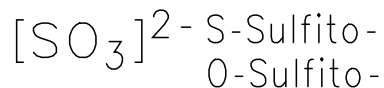
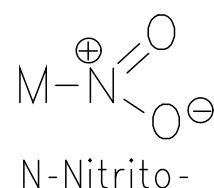
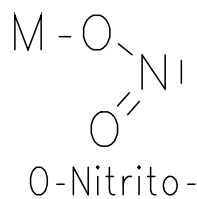
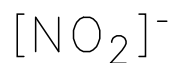
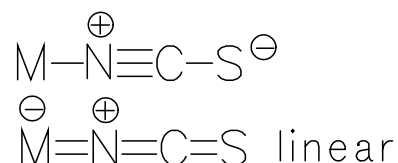
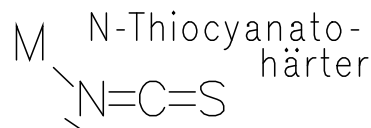
2 Enantiomere des cis-Dichloro-K.



11.3 Isomerie bei Komplexen

1. Konstitutionsisomerie (Verknüpfungsisomerie):

Ambidente Anionen können je nach Charakter des Koordinationszentrums mit weichem oder härteren Haftatom koordinieren.



+ 3 weitere

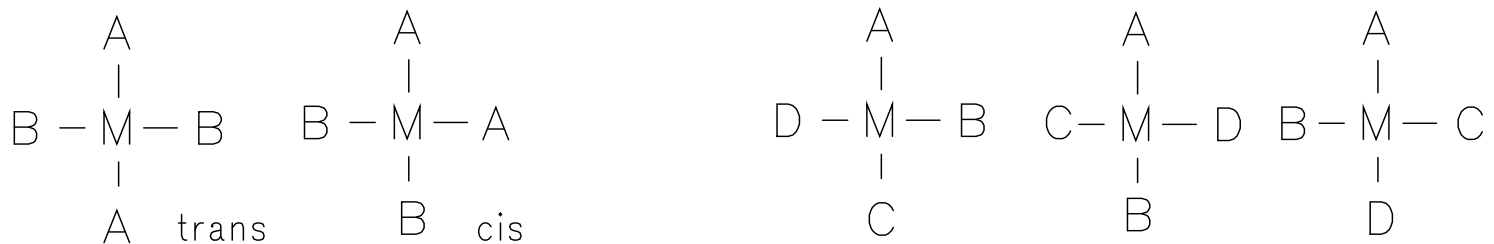
2. Geometrische Isomerie (Stereoisomere):

KZ 4, quadratisch planar:

MA₂B₂ 2 Isomere

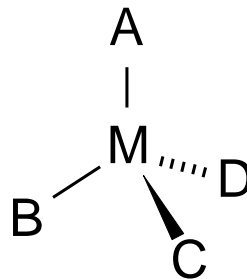
MA₂BC 2 Isomere

MABCD 3 Isomere



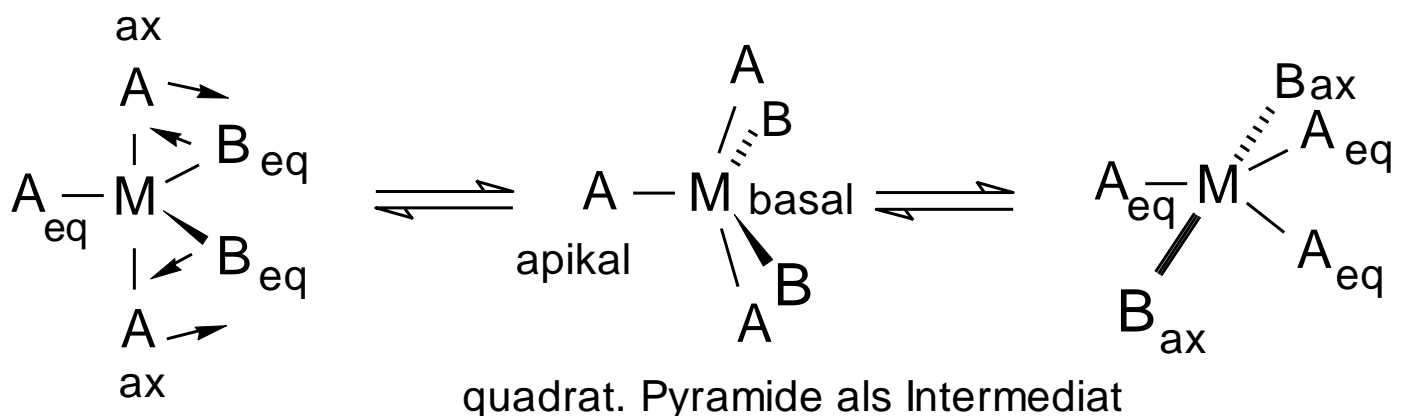
KZ 4, tetraedrisch:

optische Isomere /
Enantiomere
mit asymmetrischen
Metallzentrum



KZ 5, trigonal-bipyramidal:

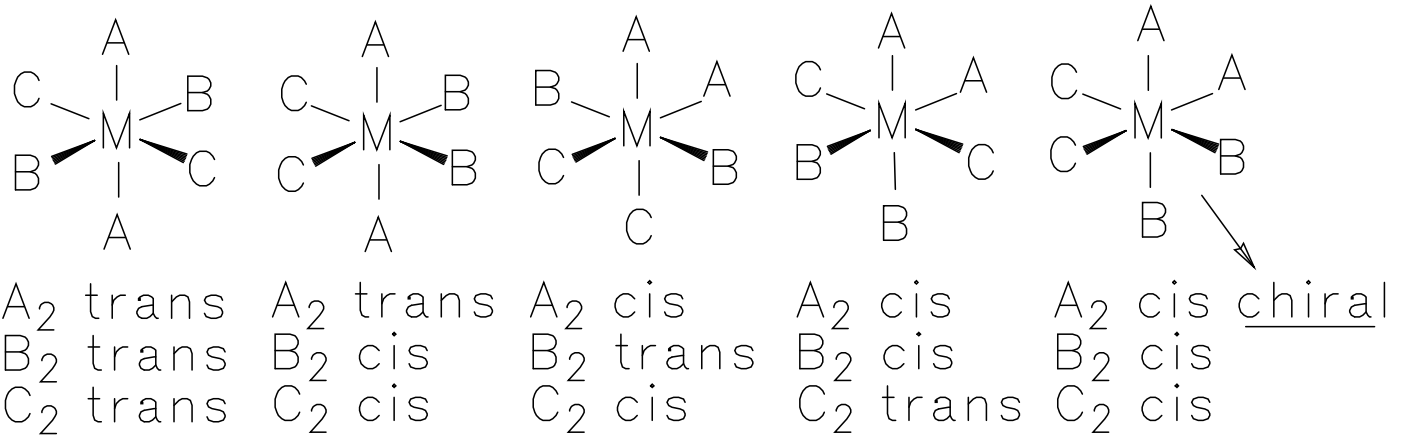
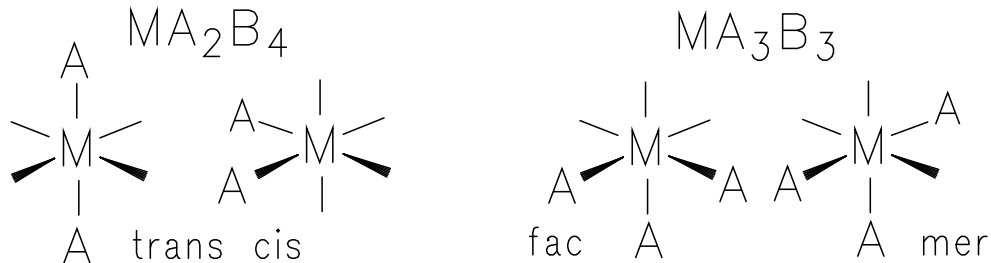
Berry-Pseudorotation: Dynamische Umwandlung axial-
in äquatorial-ständige Liganden - ohne M-L Bindungs-
bruch über Intermediat einer quadratischen Pyramide.



KZ 6, oktaedrisch:

hohe Energiebarrieren der Pseudorotation → viele geometrische Isomere isolierbar.

Wichtigste Isomere: **cis / trans** bzw. **facial / meridional**



3. Ionisationsisomerie:



2:2 Elektrolyt

1:1 Elektrolyt

SO_4^{2-} fällbar mit Ba^{2+}

Br^- fällbar mit Ag^+

Br^- nicht fällbar

SO_4^{2-} nicht fällbar

4. Solvatisomerie:



Schrittweise Hydrolyse der Cr-Cl Bindungen zum

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6] \text{Cl}_3$ (violett)

5. Koordinationsisomerie:

$2 [\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ vs $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+} [\text{PtCl}_4]^{2-}$
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+} [\text{CuCl}_4]^{2-}$ vs $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} [\text{PtCl}_4]^{2-}$
 grün blauviolett

11.4 Elektronenstruktur der Komplexe

Bethe 1929, van Vleck 1932

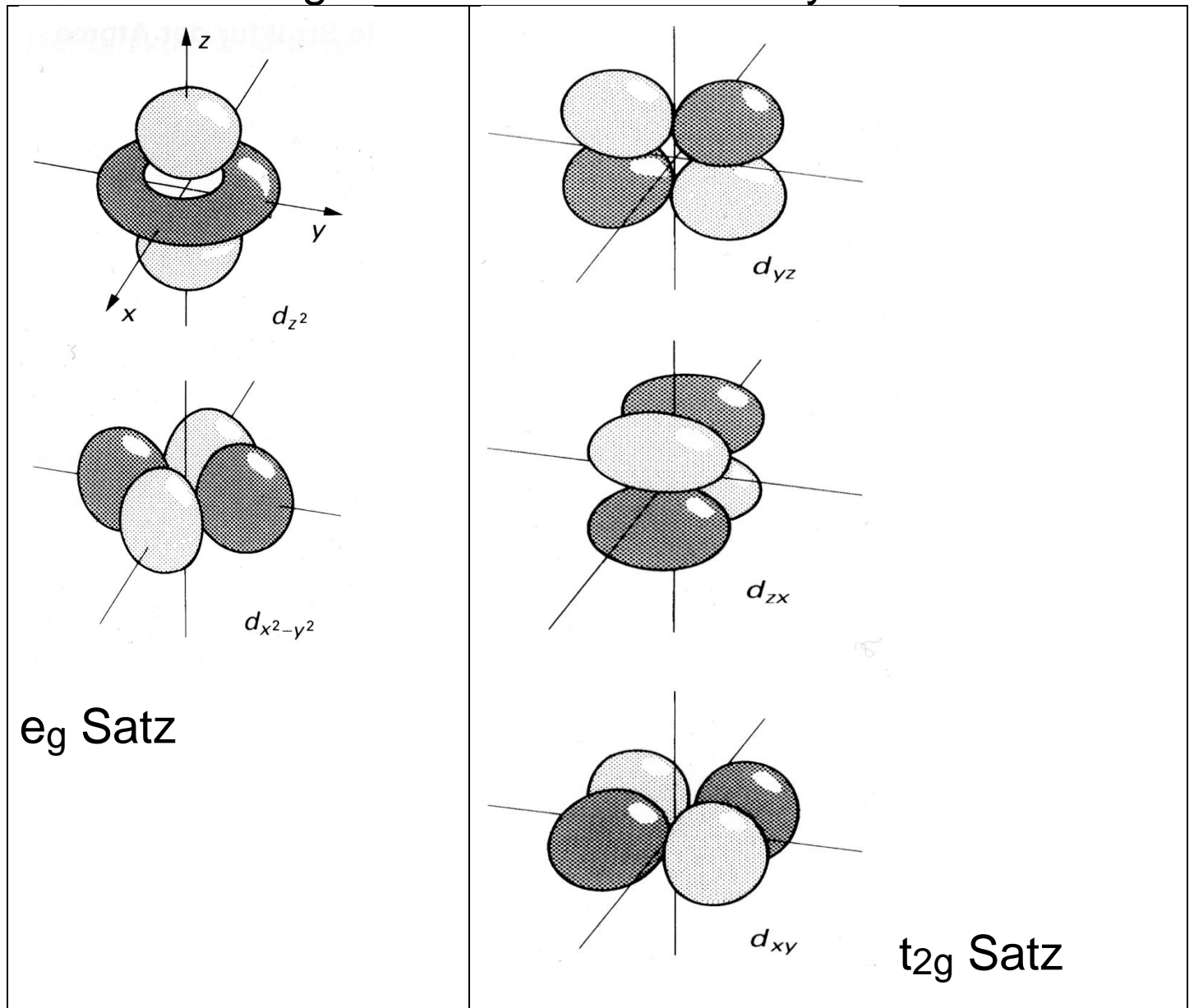
11.4.1 Die Ligandenfeldtheorie LFT (bzw. „erweiterte Kristallfeldtheorie CFT“) versucht, eine **Korrelation** zwischen den physikalischen Eigenschaften der Komplexe bzw. Übergangsmetall-Festkörperstrukturen (Farbe, Spektroskopie, Magnetismus, thermodynamische Größen) und der Anzahl, räumlichen Anordnung und Natur der Liganden (= Koordinationssphäre) herzustellen.

Grundannahmen:

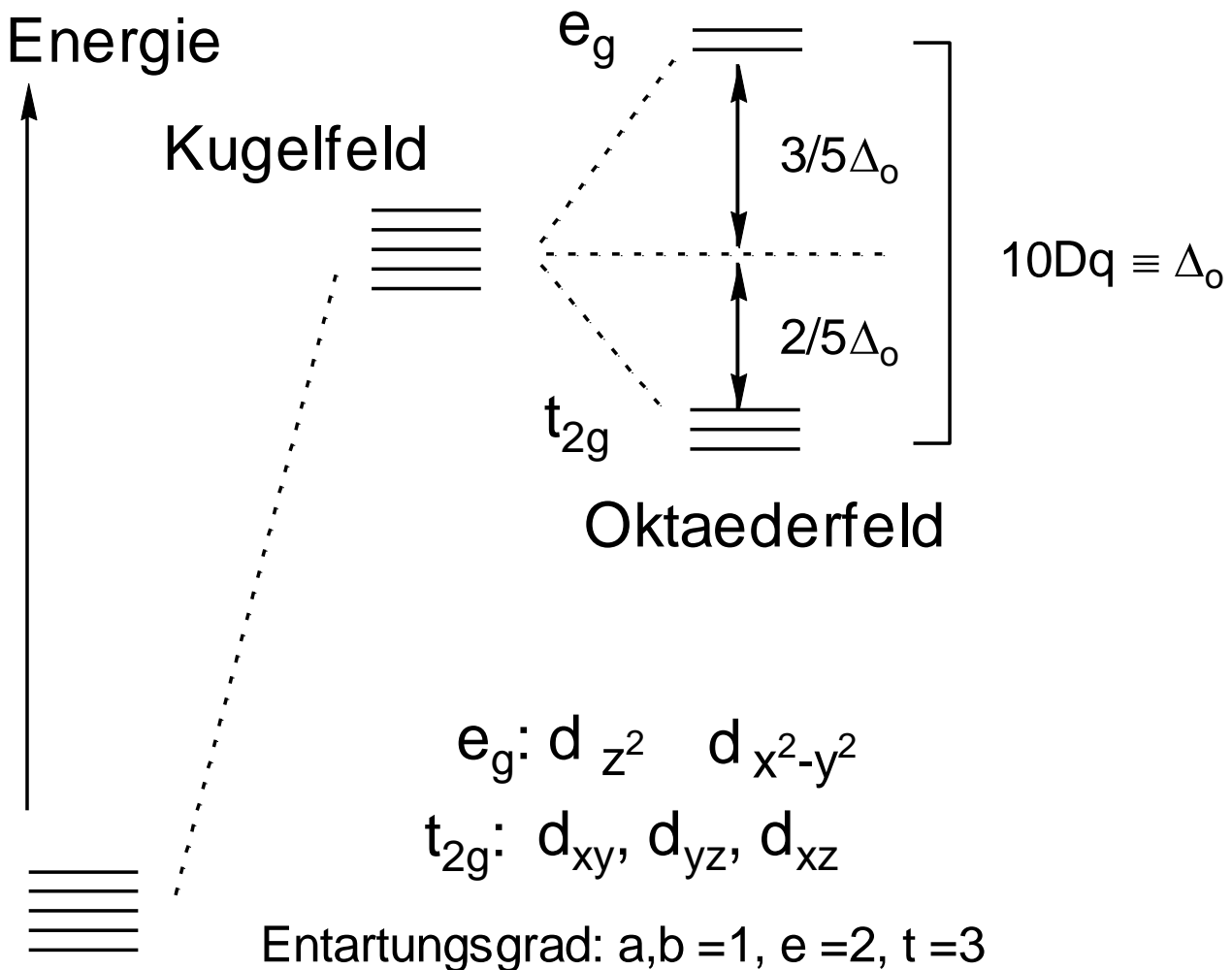
Ionen eines Ionengitters oder Liganden eines Metallkomplexes wirken auf das Zentralion M^{n+} wie Punktladungen und erzeugen ein **elektrostatisches Ligandenfeld**, das auf die mit s-, p-, d- und f-Elektronen besetzten Orbitale einwirkt.

Im Ligandenfeld verlieren die d- und f-Orbitale ihre Entartung (energet. Gleichartigkeit): Zu den Liganden negativer Elektronendichte gerichtete d- und f-Orbitale mit negativer Elektronendichte werden dabei besonders stark abgestoßen bzw. energetisch angehoben. Die nicht auf die Liganden gerichteten Orbitale werden dagegen im Sinne des Energieerhaltungssatzes energetisch abgesenkt.

Zur Erinnerung: Form der inversionssym. d-Orbitale



Im Folgenden beschränken wir uns auf die **Differenzierung der d-Orbitale im Feld oktaedrisch angeordneter Liganden:**



Zwei d-Orbitale mit Ausdehnung auf x,y,z-Achsen (e_g Satz) werden um den gleichen Energiebetrag energetisch angehoben, wie die drei d-Orbitale (t_{2g} Satz) energetisch abgesenkt werden.

s- und p-Orbitale werden räumlich gleichartig beeinflusst → zwar energetische Anhebung, aber keine Aufspaltung, da sie in gleicher Weise auf den

x,y,z-Achsen liegen (d.h. keine Aufhebung ihrer Entartung).

11.4.2 Diskussion der **Ligandenfeldaufspaltung Δ_o** (= 10 Dq Energieeinheiten)

Die Ligandenfeldaufspaltung ist die experimentell aus Elektronenspektren (UV-VIS) oder Gitterenergien ermittelbare energetische Aufspaltung der d-Orbitale.

Die d^1 -Elektronenkonfiguration ist der einfachste Fall, da hier die beobachtbaren Spektralübergänge direkt die Energiedifferenz zwischen dem e_g - und t_{2g} -Niveau liefern.

Der allgemeine Fall (d^n Konfiguration des Metallkations) ist komplexer, da hier die Elektronen-Elektronen-WW berücksichtigt werden muss, die im Grundzustand und angeregten Zustand verschieden ist (\rightarrow Aufspaltung der Terme im Ligandenfeld \rightarrow Master-Studiengang).

Beispiele: d^1 - ML_6 $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ 3d Metall

Ein d-Elektron besetzt t_{2g} Niveau: Lichtabsorption führt zum Übergang $t_{2g}^1 e_g^0 \rightarrow t_{2g}^0 e_g^1$:

Absorptionsmaximum 20.300 cm^{-1} ($\Delta_o = 243 \text{ kJ/mol}$)
(o steht für oktaedrisches Ligandenfeld).

d^1 - MX_6 [ReF_6] Absorptionsmaximum 32.500 cm^{-1} ($\Delta_o = 389 \text{ kJ/mol}$). $\rightarrow \Delta_o$ offenbar größer für 5d Metall ! s.u. d.h. Beträge für $10 Dq$ liegen in der Größenordnung der Bindungsenergien kovalenter Bindungen (vgl. Cl-Cl 240 kJ/mol) !

Umrechnung: $E = N_L \cdot h\nu = N_L \cdot h \cdot c/\lambda = N_L \cdot h \cdot c \cdot \tilde{\nu}$

$$500 \text{ nm} \cong 20.000 \text{ cm}^{-1} \cong 2.5 \text{ eV}$$

$$1 \text{ cm}^{-1} \cong 12 \text{ J/mol} \quad 350 \text{ cm}^{-1} \cong 1 \text{ kcal/mol}$$

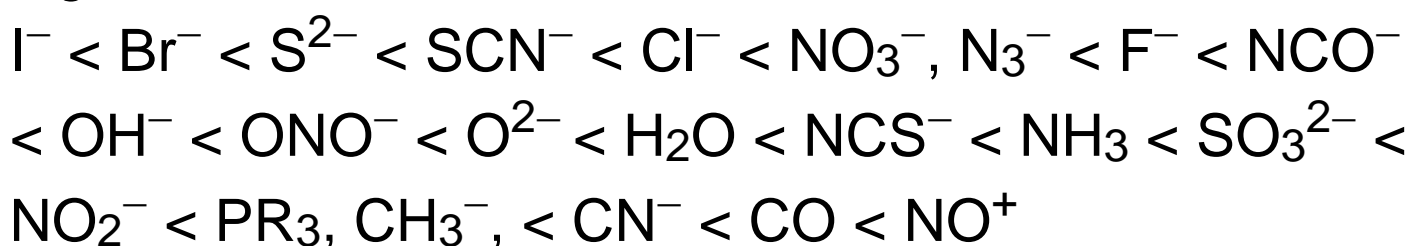
Farbe des d^1 - Ti^{3+} : Absorption von Grüngelb induziert d-d Übergang und liefert Komplementärfarbe Rotviolett als sichtbares Restlicht.

11.4.3 Größe der Ligandenfeldaufspaltung

($\Delta_o \cong 100\text{-}500 \text{ kJ/mol}$)

1. Abhängigkeit vom Ligandentyp:

Bei konstantem Zentralatom erhöht sich Δ_o in der folgenden Reihenfolge: **Spektrochemischen Reihe der Liganden**, geordnet nach zunehmender Ligandenfeldstärke:



Problem: Punktladungsmodell ließe erwarten, dass anionische Liganden stärkstes Feld erzeugen, obwohl gerade diese am unteren Ende der empirisch gefundenen Reihe stehen (z.B. $\text{OH}^- < \text{OH}_2$). Das Konzept einer rein elektrostatischen WW muss daher angepasst werden. Reihenfolge besser mit MO-Modell erklärbar: π -acide Liganden mit Fähigkeit zur kovalenten $d\pi \rightarrow p\pi^*$ Rückbindung (CO , NO^+) führen zur größten Ligandenfeldaufspaltung.

2. Abhängigkeit vom Zentralatom:

Bei gleichem Liganden ist die Änderung von Δ_o innerhalb einer Periode (ÜM-Reihe) vergleichsweise gering, innerhalb einer Gruppe dagegen beachtlich:

$$\Delta_o \text{ 3d} < \text{4d} < \text{5d}.$$

Faustregel: $\Delta_o \text{ 3d} : \text{4d} : \text{5d} \cong 1 : 1.5 : 2$.

Beispiel: 10 Dq-Werte von Ethylendiamin-Komplexen
 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (23.200 cm^{-1}) $[\text{Rh}(\text{en})_3]^{3+}$ (34.600 cm^{-1}),
 $[\text{Ir}(\text{en})_3]^{3+}$ (41.400 cm^{-1}).

Mit wachsender **Oxidationsstufe (Ladung)** des Zentralatoms erhöht sich Δ_o beträchtlich, da die Liganden infolge der stärkeren elektrostatischen Anziehung näher an das Metallzentrum herangezogen werden, wodurch die Störung der d-Orbitale durch das Ligandenfeld steigt.

Beispiel: Aquakomplexe d^n $[M(OH_2)_6]^{n+}$			
Grundkonfig. im Oktaederfeld		$10 Dq [cm^{-1}]$	
d^2	V^{3+}	t_{2g}^2	18.000
d^3	V^{2+}	t_{2g}^3	11.800
d^3	Cr^{3+}	t_{2g}^3	17.400 ($\approx 50\%$ mehr als $d^3 V^{2+}$)
d^4	Cr^{2+}	$t_{2g}^3 e_g^1$	14.000
d^4	Mn^{3+}	$t_{2g}^3 e_g^1$	21.000 ($\approx 50\%$ mehr als $d^4 Cr^{2+}$)

3. Abhängigkeit von der geometrischen Anordnung der Liganden:

Ligandenfeldaufspaltung Δ_o

Δ tetraedrisch $<$ Δ oktaedrisch $<$ Δ quadratisch

Beobachtung:

Tetraeder-Komplexe besitzen in der Regel die größtmögliche Zahl ungepaarter d-Elektronen (**high-spin** Zustand).

Quadratisch planare Komplexe besitzen dagegen die größtmögliche Zahl gepaarter d-Elektronen (**low-spin** Zustand).

Stark aufspaltende Liganden begünstigen insbesondere bei d^8 Konfig. die quadratisch-planare Anordnung, z.B. $ls\ d^8\text{-}[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, schwach aufspaltende die tetraedrische Anordnung, z.B. $hs\ d^8\text{-}[\text{NiCl}_4]^{2-}$.

A) Oktaedrisches Ligandenfeld:

Bei **Oktaeder-Komplexen** findet man für die Elektronenkonfigurationen d^4 , d^5 , d^6 und d^7 beides, **high-spin** und auch **low-spin** Zustände in Abhängigkeit vom Ligandentyp / Stellung in der spektrochem. Reihe und der Oxidationsstufe des Metallzentrums.

Erklärung:

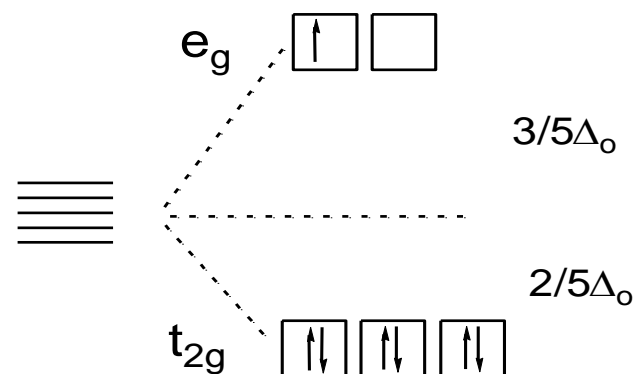
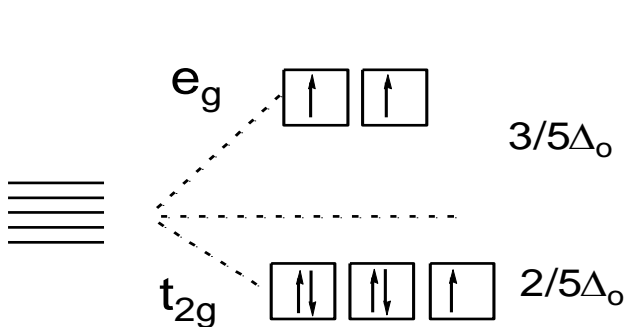
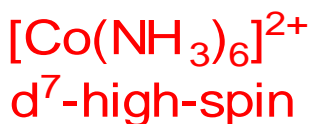
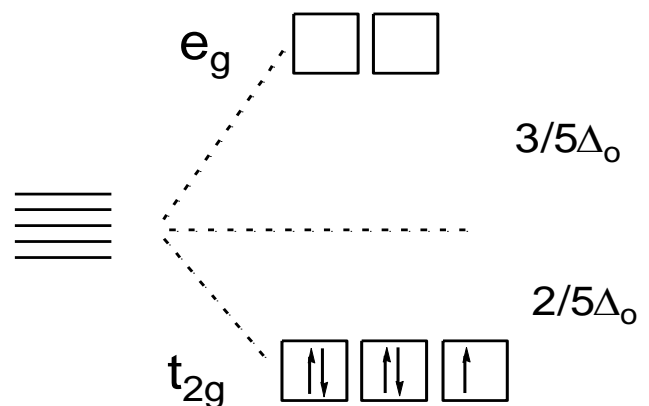
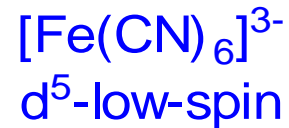
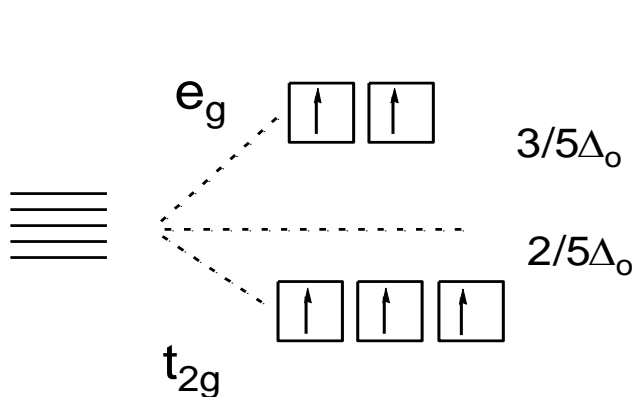
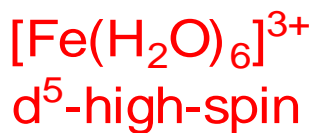
Die **Spin-Paarungsenergie P** muss aufgewendet werden, um ein zweites Elektron antiparallelen Spins in ein und dasselbe Orbital zu zwingen.

Aus diesem Grund werden normalerweise erst alle 5 d-Niveaus zunächst mit Valenzelektronen entsprechend der d-Elektronenkonfiguration einfach besetzt: es resultieren **high-spin hs** (magnetisch normale) Komplexe.

Falls jedoch die Ligandenfeldaufspaltung Δ_o größer ist als die Spinpaarungsenergie P, so wird die Spinpaarung und somit ein **low-spin ls** Zustand mit

geringst möglicher Zahl ungepaarter Elektronen beobachtet.

Die Unterscheidung zwischen low-spin und high-spin lässt sich jedoch nur für die Elektronenkonfigurationen $d^4 - d^7$ treffen, da bei $d^1 - d^3$ und $d^8 - d^{10}$ die Orbitalbesetzung unabhängig von der Größe Δ_o immer zum Spinsystem größtmöglicher Spinmultiplizität führt (1. Hund'sche Regel), Beispiele:



Ligandenfeldstabilisierungsenergie LFSE:

LFSE = Gewinn an d-Elektronen-Ligandabstoßungsenergie beim Übergang vom sphärischen Kugelfeld zum nichtsphärischen Ligandenfeld unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Paarungsenergie P in beiden Feldern.

Beispiel:

$$\begin{aligned} \text{LFSE (d}^7\text{-hs)} &= (2 \times 3/5) \Delta_o + (5 \times -2/5) \Delta_o + 0 P \\ &= -4/5 \Delta_o + 0 P && (\times 10) \\ &= -8 Dq + 0 P \end{aligned}$$

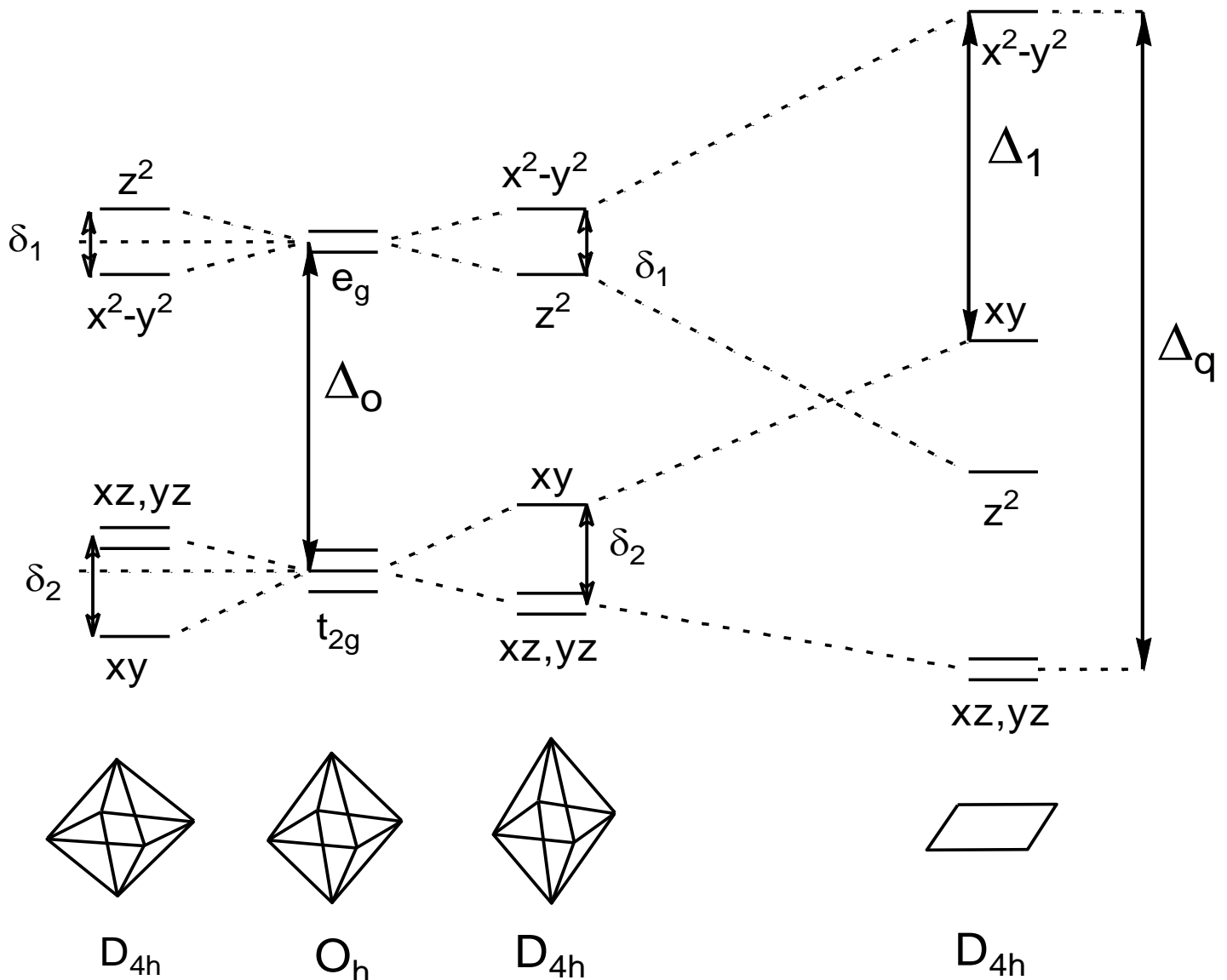
B) Jahn-Teller-Verzerrung des Oktaeders:

Oktaeder \rightarrow tetragonal verzerrt \rightarrow **quadratisch planares Ligandenfeld**

Betrachtet wird die tetragonale Verzerrung des idealen Oktaeders, d.h. Stauchung entlang der z-Achse bzw. Dehnung entlang der z-Achse bis hin zur Entfernung der axialen Liganden.

Durch **Dehnung in Richtung der z-Achse** (einhergehend mit leichter Stauchung in x- und y-Richtung) erfahren **d-Orbitale mit einer z-Komponente** (xz, yz und insbesondere z^2) eine Abnahme der elektrostatischen Abstoßung durch die Liganden und werden daher **stabilisiert**. Gleichzeitig werden alle anderen d-Orbitale destabilisiert, und zwar so, dass

der Energieschwerpunkt konstant bleibt. Ergebnis: e_g und t_{2g} Niveaus spalten auf.



Die **planar-quadratische Geometrie** ist besonders vorteilhaft bei Metallionen mit **d^8 -Konfiguration** und starken Liganden, z.B. $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$. Diese Kombination führt zu low-spin Komplexen, bei denen die acht d-Elektronen die 4 energiearmen Orbitale d_{xz} , d_{yz} , d_{z^2} und d_{xy} besetzen, während das energiereiche Orbital $d_{x^2-y^2}$ unbesetzt bleibt.

Verallgemeinerung:

Die **Jahn-Teller-Verzerrung JTV** tritt auf, wenn in oktaedrischen (seltener tetraedrischen) Ligandenfeldern eines der entarteten t_{2g} - oder e_g -Niveaus weder halb noch ganz besetzt ist.

Der Grund: Die d-Orbitale sind nicht kugelsymmetrisch, daher kann sich das System durch synchrone Verzerrung (Dehnung oder Stauchung) des Oktaeders und Unterbringung der Elektronen in energetisch günstigeren Orbitalen um den Betrag der **Jahn-Teller-Stabilisierungsenergie JTSE** stabilisieren.

Die JTV fällt i.a. für d^1 , d^2 , d^4 (ls) nicht so sehr ins Gewicht, da die **JT-Aufspaltung δ_1 etwa doppelt so groß ist wie δ_2** .

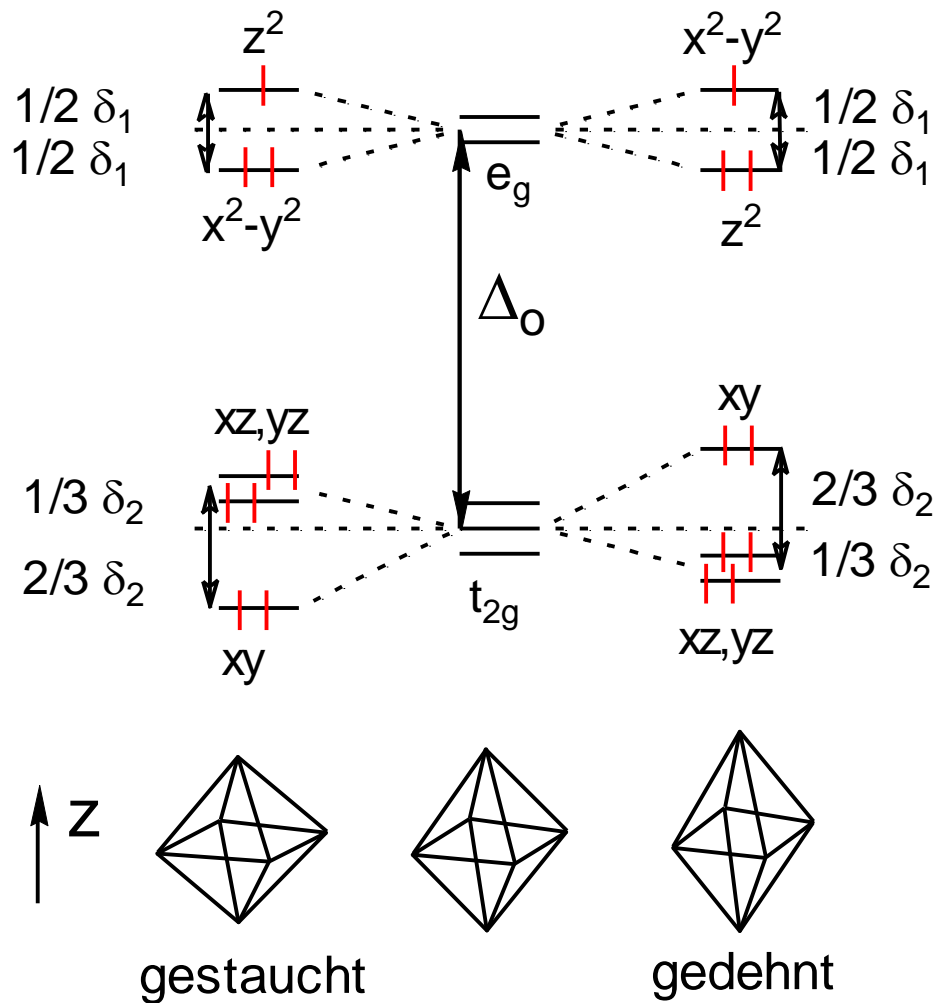
Besonders exponierte **JT-Ionen** mit hoher JTSE sind: **d^9** (Cu^{2+}), **d^4 hs** (Cr^{2+} , Mn^{3+}), **d^7 ls** (Co^{2+} , Ni^{3+}).

Keine JTV bei: d^0 , d^{10} , d^3 , d^5 (hs), d^6 (ls), d^8 , da in all diesen symmetrisch besetzte t_{2g} und e_g Niveaus.

Beispiel: Elektronenkonfiguration d^9 ($t_{2g}^6 e_g^3$)

Beispiel: Cu^{2+} in $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$

das ungepaarte Elektron kann sich in einem $d_{x^2-y^2}$ oder d_{z^2} Orbital befinden:



JTSE:

 $1/2 \delta_1$ $1/2 \delta_1$

z.B.



Struktur:

4 Cu-N: 207 pm

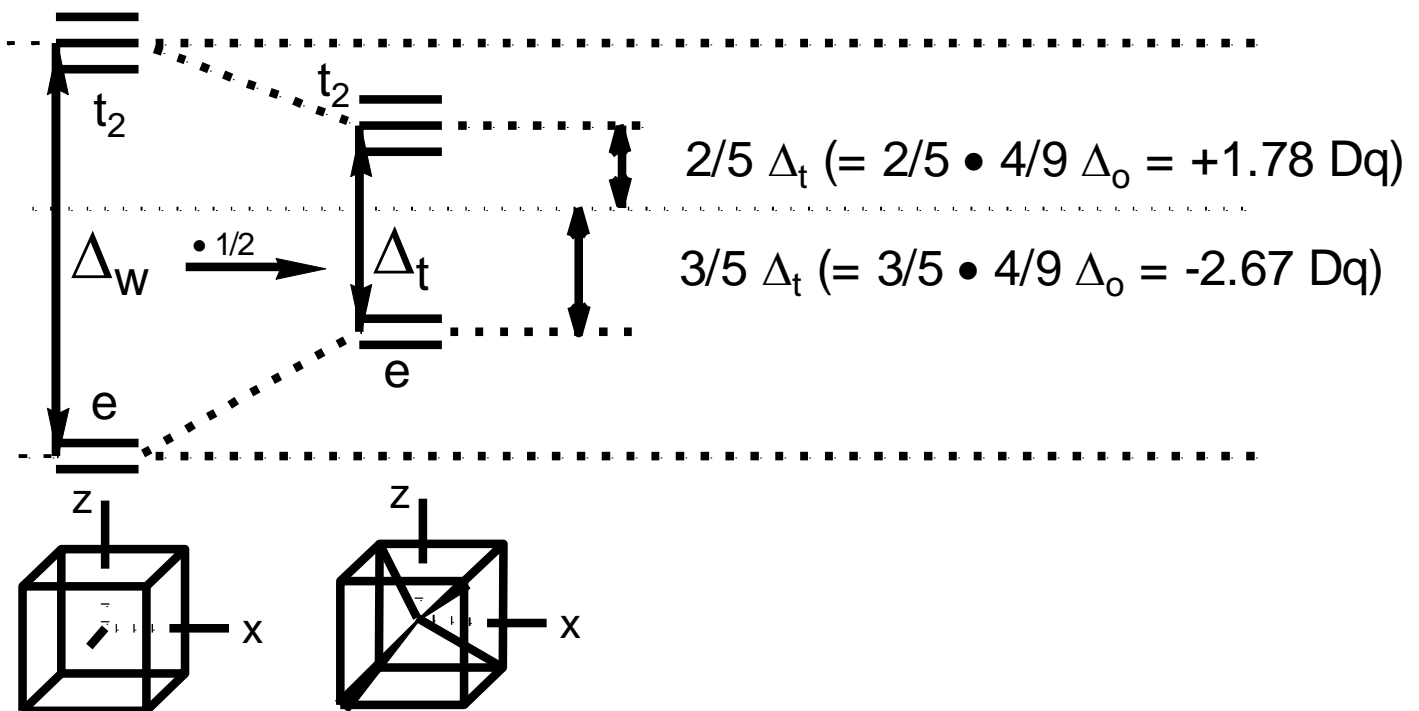
2 Cu-N: 262 pm

starke Dehnung !

C) Kubisch \rightarrow Tetraedrisches Ligandenfeld

Das tetraedrische Ligandenfeld leitet sich vom kubischen ab. Gegenüber dem sphärischen Kugelfeld werden die auf die Würfelkanten weisenden t_2 -Orbitale (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) energetisch angehoben (destabilisiert)

der e-Satz, der auf die Flächenmitten weist dagegen energetisch abgesenkt. → Kubisches Feld hat **inverse** Aufspaltung wie Oktaederfeld. Da im Tetraederfeld lediglich die Hälfte der Ecken des Würfels besetzt sind, sinkt die Aufspaltung Δ_t auf die Hälfte des Wertes für Δ_w . Es gilt $\Delta_t \cong 1/2 \Delta_w \cong 4/9 \Delta_o$.



11.5 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 → Skriptum allg. Chemie).

Reduktionspotentiale

überstreichen weiten Bereich von stark elektropositiv / reduzierend, z.B. $E^\circ(\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}^0) -1.6 \text{ V}$ bis edel / oxidierend, z.B. $E^\circ(\text{Au}^+/\text{Au}^0) +1.46 \text{ V}$ d.h. von H_2O reduzierend bis H_2O oxidierend. Liganden haben extremen Einfluss auf Red.potentiale !

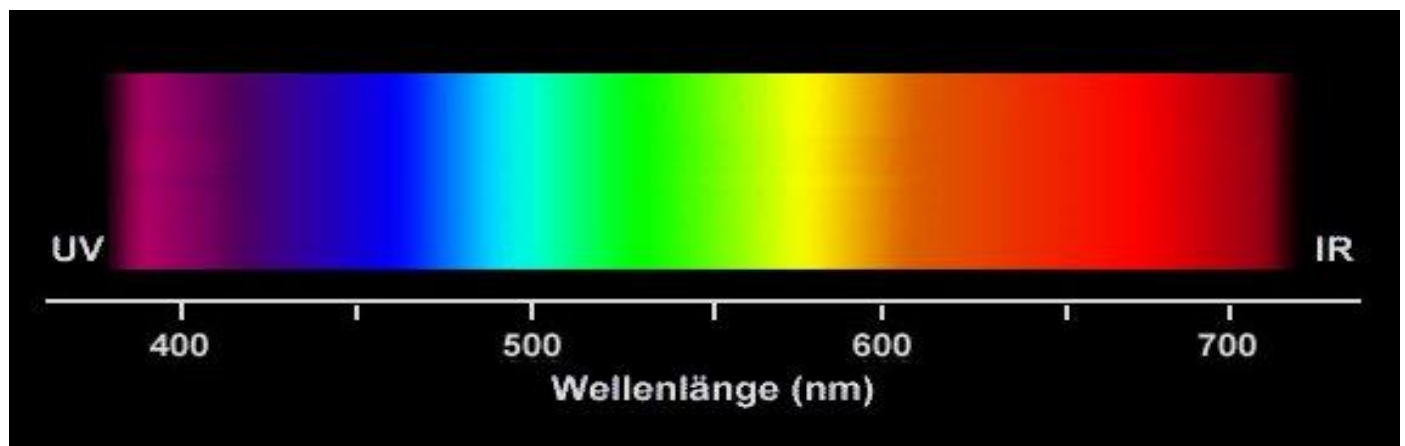
Beispiele von **Farbvariationen infolge d-d-Übergängen** für Werner-Komplexe (Lewis-Säure-Base-Komplexe / reine σ -Donorliganden):

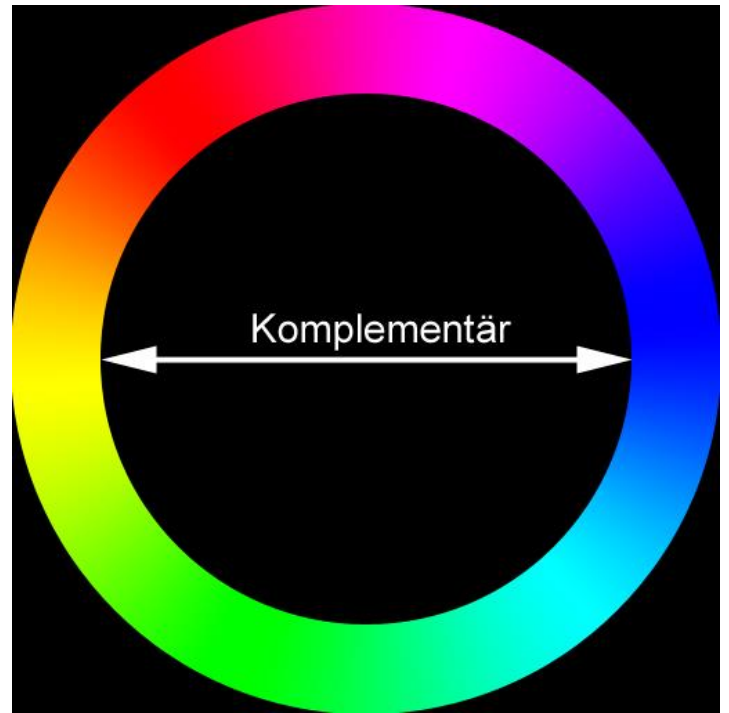
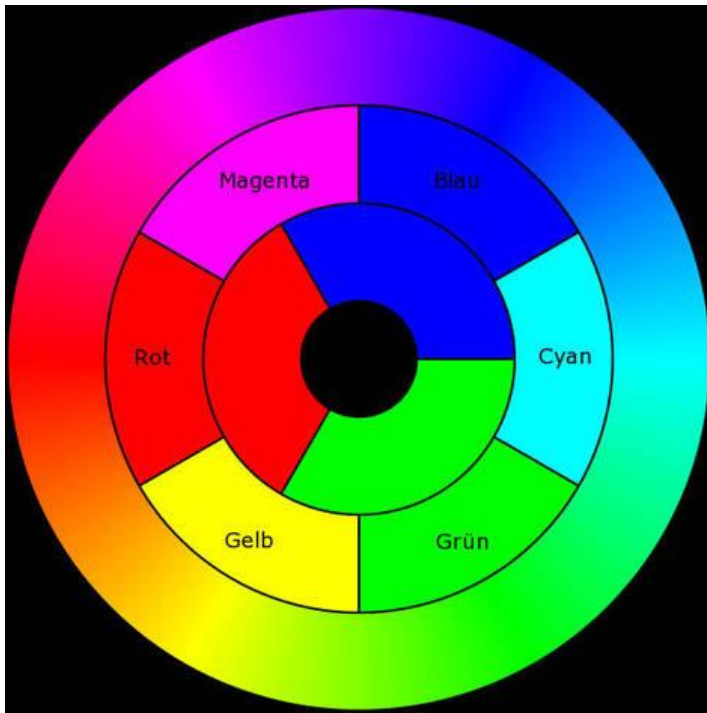
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (gelb)	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (violett)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Br}$ (grün)	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$ (rot)
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (blau)	en = Ethylen-1,2-diamin

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

Ligand-Metall-CT: MnO_4^- , CrO_4^{2-} , HgS , $\text{Fe}(\text{SCN})_3$

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





Wellenlänge des absorb.

Lichts (nm)

400-435
435-480
480-490
490-500
500-560
560-580
580-595
595-605
605-770

Farbe

absorbiert

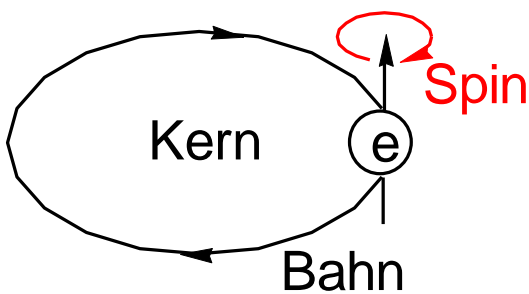
Violett
Blau
Grünblau
Blaugrün
Grün
Gelbgrün
Gelb
Orange
Rot

Restfarbe

reflektiert

Gelbgrün
Gelb
Orange
Rot
Purpur
Violett
Blau
Grünblau
Blaugrün

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 → 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)

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

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

→ $M_S = 5/2, 3/2, 1/2, -1/2, -3/2, -5/2$

($n+1$ bzw. $2S+1 = 6$ Zustände)

Bahnmagnetismus, 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 μ_{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 μ_{eff} berechnet sich dann allein aus dem Gesamtspin S :

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

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

Abweichungen für $3d^6$ $3d^9$, 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	μ_{eff}	$\text{Co}^{\text{III}} (d^6)$	S	μ_{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	μ_{eff}	$\text{Co}^{\text{II}} (d^7)$	S	μ_{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	μ_{eff}	$\text{Ti}^{\text{III}} (d^1)$	S	μ_{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	μ_{eff}
			$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	1	2.82

11.6 Trends / Vergleich der d-Block Elemente zu Elementen des s- und 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, hs /ls 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: NiF_3 , PdF_4 , PtF_6 (kov. / flüchtig)

höchstvalente Oxide: 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 ± 1 , z.B. Fe(2,3), Cu(1,2), Mn(2,3,4,5,6,7) → Redoxkatalyse !

Hauptgruppenelemente existieren bevorzugt in Ox.stufen, die sich durch ± 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 π -acidier Liganden** (CO, bipy etc.) wird in Komplexen mit reinen σ -Donoren (Aqua, Ammoniak, Halogenid...) als **niedrigste die Ox.stufe (+2)** realisiert:

Ti(+2), V(+2) stark reduzierend \rightarrow Mn(+2), Cu(+2) stabilste Ox.stufe \rightarrow 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 \rightarrow +3 bis +6: U und Pu

Analogien zwischen HG- und NG-Elementen

vor allem bei höhervalenten d^0 -Verbindungen:

- | | | |
|--------------------------|-------------------------------------|---------------------------|
| 5. HG/NG (Poly)Phosphate | Na_3PO_4 / Vanadate | Na_3VO_4 |
| Halogenide | PCl_5 / NbCl_5 | flücht. Festkörper |
| 6. HG/NG (Poly)Sulfate | Na_2SO_4 / Chromate | Na_2CrO_4 |
| Oxide | SO_3 / CrO_3 | |
| Halogenide | SF_6 / WF_6 | beides Gase |

Hochvalente Metalloxide d^0 - TiO_2 , V_2O_5 , CrO_3 , Mn_2O_7 , 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: $\text{CaO} > \text{MnO} > \text{CuO}$ und $\text{ZnO} < \text{CdO} < \text{HgO}$

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.

11.7 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**

....und viel mehr spannende und nützliche Chemie

12. Scandiumtriade: Gruppe 3

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

Metalle sind **unedler als Al** und kommen gemäß $(n-1)d^1ns^2$ 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: Yttrium-Aluminium-Granat $Y_3Al_5O_{12}$

Sc_2O_3 Dotierung in Magnetspeichern erhöht

Geschwindigkeit der Magnetisierung

Lambda λ -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. N₂ 77 K !)

Lanthanoide Ln: Elektronenkonf. der Ln³⁺ Kationen:

f ¹						f ⁷						f ¹⁴	
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
+3	+3	+3	+3	+2	+2	+3	+3	+3	+3	+3	+2	+2	+3
+4	+4	+4					+4	+4					

Beispiel: Sm³⁺ hat 4f⁵ Konfiguration (5 ungepaarte El.)

Trends:

Ionenradien nehmen kontinuierlich ab Ln-Kontrakt. —→

Basizität der Hydroxide nimmt ab —→

Amphoterer Charakter der Hydroxide nimmt zu —→

Reduktionspotential M³⁺/M fällt —→

Dichte und Fp Ln steigt —→ (rel. Minima bei Eu, Yb)

Atomradien sinken —→ (rel. Max. bei Eu, Yb)

4f Niveaus gegen äußere Einflüsse der Liganden weitgehend abgeschirmt → geringer Einfluss des schwachen Kristallfeldes / Bindung ionogen —→ nur high-spin-Komplexe (maximales magnetisches Moment μ), einzig Lu³⁺ ist diamagnetisch.

Stabilität Ln(+2): Eu²⁺(f⁷) > Yb²⁺(f¹⁴) > Sm²⁺ > Tm²⁺

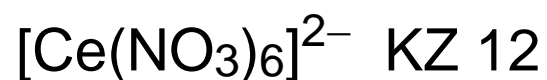
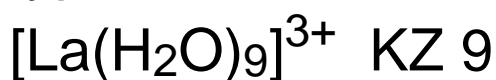
Stabilität Ln(+4): Ce⁴⁺(f⁰) > (Tb⁴⁺, Pr⁴⁺, Dy⁴⁺, Nd⁴⁺)

nur Ce^{4+} ist in wässriger Lösung stabil (Rest oxidiert Wasser zu O_2) , Anwendung in der **Ceremetrie**
 $\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+} + 1\text{e}^-$ pH abhängig, da 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 H_2 Entwicklung

In NH_3 blaue Lösungen: Elektride $\text{Ln}^{3+}(\text{NH}_3)_n \text{e}(\text{NH}_3)_n$
 typisch sind hohe KZ:



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

HighTech-Anwendungen ähnlich wie Gruppe 3:

Leuchtstoffe (Lumineszenz) für Fernsehröhren und Leuchtstoffröhren (Eu und Y).

^{157}Gd -Komplexe als Kontrastmittel in

Kernspintomographie und Neutroneneinfangtherapie (Zerfall unter β -Strahlung dient zur Krebsbekämpfung)

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

Feuerzeug-Zündstein (Ce-Legierung)

Materialien für Feststofflaser u. magnetooptische Disc

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

Katalyse (sehr gute 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**

Kovalenz- / Ionenradien:

$r(\text{Ti}) = 132 \text{ pm}$, $r(\text{Zr}) = 145 \text{ pm}$, $r(\text{Hf}) = 144 \text{ pm}$

$r(\text{Ti}^{4+}) = 61 \text{ pm}$, $r(\text{Zr}^{4+}) = 74 \text{ pm}$, $r(\text{Hf}^{4+}) = 75 \text{ pm}$

Analogien zwischen 4. Haupt-/Nebengruppe:

Ti^{4+} und Sn^{4+} ähnliches Ionenpotential

Gruppe 4 TiCl_4 flüchtig, kovalent, TiO_2 Rutilgitter

Gruppe 14 SnCl_4 flüchtig, kovalent, SnO_2 Rutilgitter

ähnliche Halogenokomplexe: $[\text{TiX}_6]^{2-}$ $[\text{SnX}_6]^{2-}$

Vorkommen, Darstellung, Verwendung

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

Erze: FeTiO₃ Ilmenit

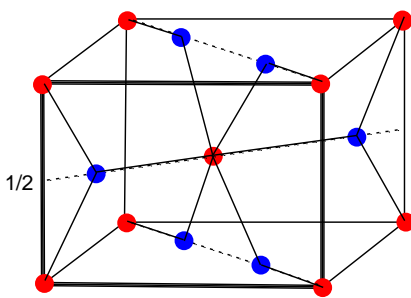
CaTiO₃ Perowskit

TiO₂ Rutil, Anatas, Brookit

Zr: ZrO₂, ZrSiO₄ Zirkon

Hf: immer in Begleitung von Zr

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



TiO₂ Rutil $\text{Ti}_{8/8+1}\text{O}_{4/2+2}$

KZ 6:3 (oktaedr.-trigonal)

tetragonal innenzent. Kationengitter

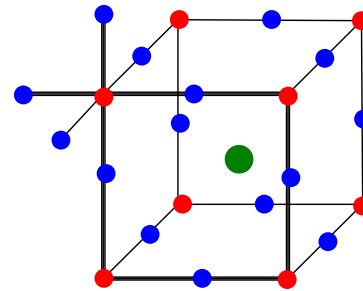
verzernte TiO₆ Oktaeder über

gemeinsame Kanten zu Bändern verknüpft

O: verzerrt hdp, Ti: 1/2 der Oktaederlücken

z.B. MnF₂, CaCl₂, NiF₂,

PbO₂, VO₂, NbO₂, CrO₂, WO₂, MnO₂



ABX₃ Perowskit **CaTiO₃**

A 12-fach von X koordiniert

B 6-fach von X koordiniert

Summe der Ladungen von A und B = +6

Ca + O: kdp, Ti: Oktaederlücken

z.B. KNbO₃ (1+5), CaTiO₃ (2+4), YAlO₃ (3+3), KMgF₃

Stannate, Titanate, Niobate, Chromate, Ferrate, Aluminate

Ilmenit FeTiO₃:

Prototyp vieler ternärer Oxide. Leitet sich von Korund (Al₂O₃) ab: O: hdp, Fe²⁺ und Ti⁴⁺ (statt Al³⁺) in 2/3 der Oktaederlücken.

Doppeloxyde:

Perowskit-Typ MTiO_3 : Große Kationen Ca 106 pm etc.

Ilmenit-Typ MTiO_3 : kleinere Kationen Fe 82 pm etc.

Spinell-Typ M_2TiO_4 (Mg, Zn, Mn, Co)

Titan Metallurgie: leichter als Stahl, aber ähnliche mechan. Festigkeit, korrosionsbeständig gegen Seewasser, Laugen, HNO_3 (Passivierung), Legierungsbestandteil für Leichtmetalllegierungen.

Darstellung von Titan aus FeTiO_3 oder 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:



Destillative Reinigung von TiCl_4

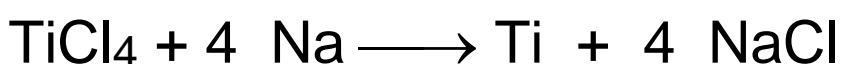
kovalentes Halogenid nicht durch Elektrolyse entladbar

Kroll-Prozess:



Recycling von Mg d. Schmelzelektrolyse von MgCl_2 .

Hunter-Verfahren:



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



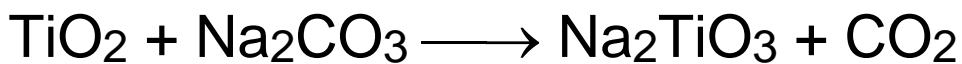
TiI₄-Dampf wird am glühenden Titandraht zersetzt:
“Chemischer Transport“

Reinigung / Herstellung von TiO₂ (3 Mio t/a)

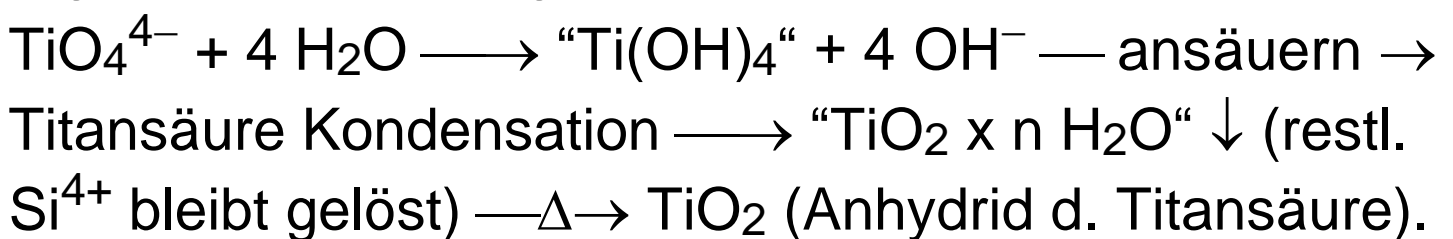
wichtigstes Weißpigment (früher BaSO₄)

TiO₂ in der Natur durch Fe-Beimengungen rötlich

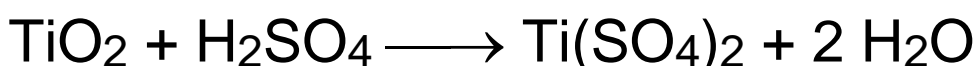
Trockener Aufschluss: Lösliche Titanate d. Schmelzen mit Alkalicarbonaten oder -hydroxiden:



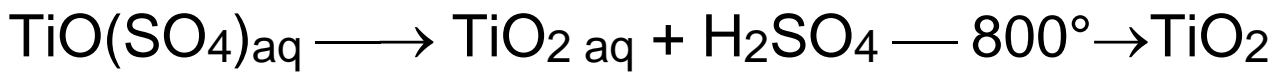
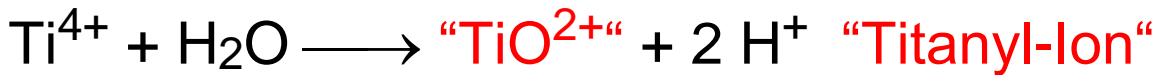
In H₂O erfolgt Hydrolyse (Im Basischen: Na₂SiO₄ bleibt gelöst, „Rotschlamm“ Fe(OH)₃ wird abfiltriert (Verw. als Pigment für rote Ziegel(steine), Keramikfliesen etc.):



Nasser Aufschluss: Erhitzen von TiO₂ mit H₂SO₄:



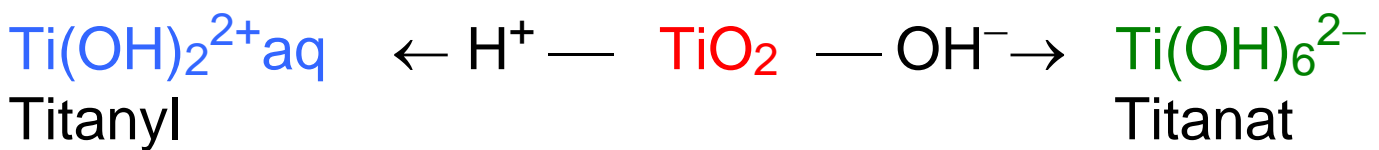
Bei Verdünnen Hydrolyse:



„Abfall“ in diesem Prozess ist sog. „Dünnsäure“, d.h. verdünnte Schwefelsäure / FeSO_4 aus Ilmentit, die früher in die Nordsee „verklappt“ wurde.

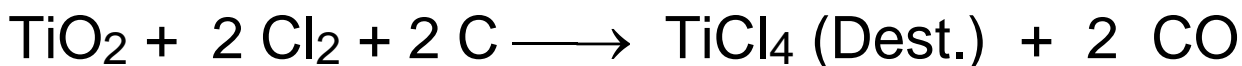
„ TiO^{2+} “ liegt in wässriger Lösung nicht als freies Ion vor, sondern hydratisiert als $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ bzw. $[\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ (je nach pH), in festem $\text{TiO}(\text{SO}_4) \cdot x \text{H}_2\text{O}$ als polymere $(-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-)_n$ -Kette.

TiO_2 ist amphoter:



Chlorid-Verfahren zur Gewinnung von TiO_2 :

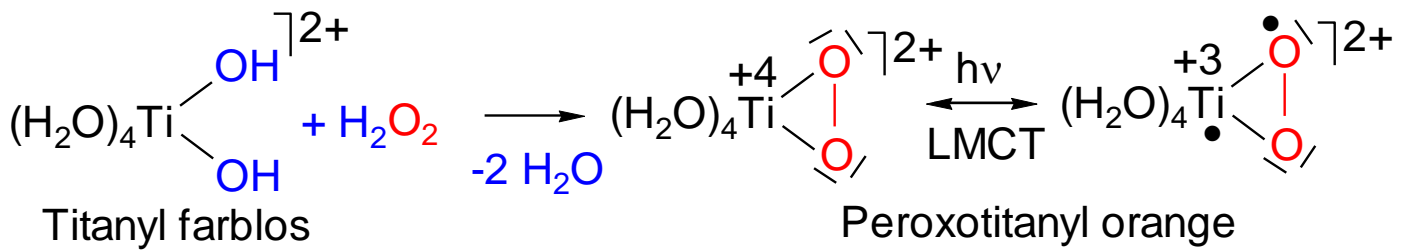
Verwendung und Recycling von Chlorgas aus der „Chlor-Alkali-Elektrolyse“:



TiO_2 Farbpigmente: gezielter Einbau farbgebender Ionen (Postgelb früher CdS , heute $\text{TiO}_2 + \text{Cr, Ni, Sb}$)

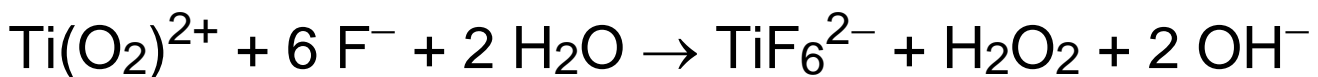
Perlglanzpigmente: TiO_2 Fällung auf Glimmerplättchen (→ Interferenzfarben abhängig von Schichtdicke).

Analyt. Ti-Nachweis:

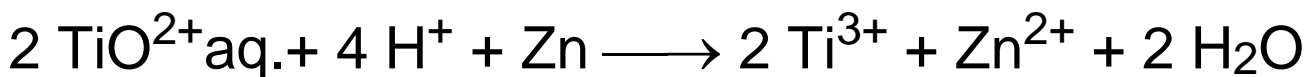


LMCT (Ligand-Metall-Charge-Transfer): Anregung eines nichtbindenden Ligandelektrons von O_2^{2-} in ein leeres Metallorbital von Ti^{4+} → mikroreversible Redoxreaktion zu O_2^-

Entfärbung mit F^- : Umwandlung in farblosen Kompl.:



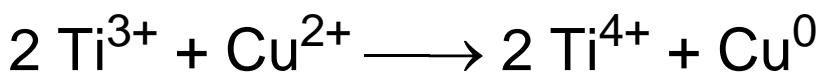
Reduktion von TiO^{2+} :



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

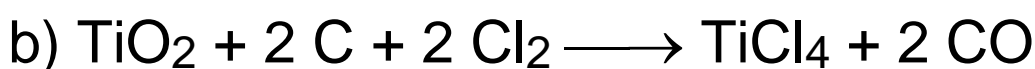
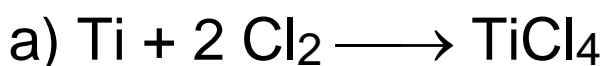
rotviolette Lösung (d-d Übergang, Anreg. v. d-Elektr.)

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



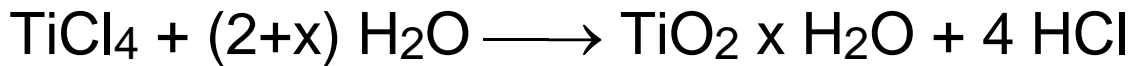
Ti-Halogenide:

TiCl_4 kovalentes Titansäurechlorid



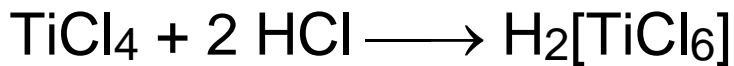
Flüssigkeit (farblos), tetraedrisches Molekül,

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



("raucht" an der Luft infolge Hydrolyse, vgl. SnCl_4)

Hexachlorotitansäure (eine Chlorometallsäure):



nur wasserfrei, ansonsten Hydrolyse,

Salze der Hexachlorotitansäure stabil:

z.B. Cs_2TiCl_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{TiCl}_6$

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 $\text{M}^{+2,+3}$
- größerer Ionenradius \rightarrow stabile Komplexe mit $\text{KZ} \geq 6$ (TiCl_4 Flüssigkeit, $\text{KZ} 4$ tetraedr., ZrCl_4 hochschmelzend Koordinationspolymer, $\text{KZ} 6$ oktaedr., verbrückende Cl Liganden).

$\text{KZ} 8$: $\text{Zr}(\text{OAc})_4$, $[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$, ZrF_8^{4-}

- O-Basizität $\text{ZrO}_2 > \text{TiO}_2$, Lewis-Acidität $\text{TiO}_2 > \text{ZrO}_2$
dennoch keine Ionen $[\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ sondern
Kondensation zu Isopolysäuren: Zirconylchlorid
 $\text{ZrOCl}_2 \times 8 \text{ H}_2\text{O} = [\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+} 8 \text{ Cl}^- (\text{H}_2\text{O})_{12}$
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. $[V(CO)_6]$ und metallorganischen Verbindungen, auch +1, 0, -1

Nb und Ta zeigen ähnliche Eigenschaften

Analogien zwischen 5. Haupt-/Nebengruppe:

PCl_5 / $NbCl_5$ sublimieren, KZ 5(g), KZ 6(s),

L.-Säuren: $ECl_5 + Cl^- \longrightarrow ECl_6^-$

saure Oxide E_2O_5 , Polyoxosäuren (Polykondensation), $VOCl_3$ "Vanadylchlorid", $POCl_3$ "Phosphorylchlorid", kovalente rauchende Flüssigkeiten.

Vorkommen

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

Erze: z.B. VS_4 Patronit (Disulfid),

Vanadate: $K(UO_2)VO_4$ Carnotit (V Nebenprodukt der Urangewinnung), V_2O_5 im Flugstaub der Erdölverbrennung (fossile maritime Organismen reicherten V an).

Niobate, Tantalate: $(Fe,Mn)[NbO_3]_2$

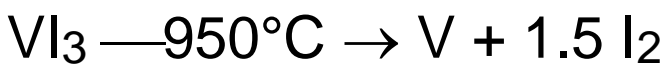
Gewinnung der Metalle (Metallurgie):

Struktur von V, Nb, Ta: kubisch innenzentriert



(auch aluminothermisch mit Al \longrightarrow Al₂O₃)

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



Ferrovanadin (50% Fe, 50% V) aus Fe₂O₃ / V₂O₅ mit Kohle (Legierungszusatz, Werkzeug-/Panzerstahl)

Tantal: Stähle, Ta₂O₅ High-*k*-Dielektrikum (Kondensator)

Nb, Ta: K₂MF₇ —frakt. Krist. \longrightarrow K₂NbF₇ + K₂TaF₇

Nb, Ta Trennung: frakt. NbCl₅/TaCl₅ Destillation

K₂MF₇ (Schmelze) + Na (l) \longrightarrow Nb bzw. Ta

M₂O₅ Red. mit C \longrightarrow Gefahr Carbidbildung (NbC, TaC)

Koordinationsverbindungen:

d⁰ V(+5) V₂O₅ (Redoxkatalysator, SO₃ Gewinnung)

Vanadate, Polyvanadate s.u.

VF₅, "VCl₅" instabil \longrightarrow VCl₄ + 1/2 Cl₂

Zerfall entropisch begünstigt, NbCl₅ stabil

d¹ V(+4) VCl₄ tetraedr. kovalent, flüssig

VOCl₂L₂ blau, quadr. pyram. V=O Komplex

VO₂ oktaedr. s.u.

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

d^3 V(+2) $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

$d^{5/6}$ V(0,-1) $[\text{V}(\text{CO})_6] - 1e^- \rightarrow [\text{V}(\text{CO})_6]^-$ (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

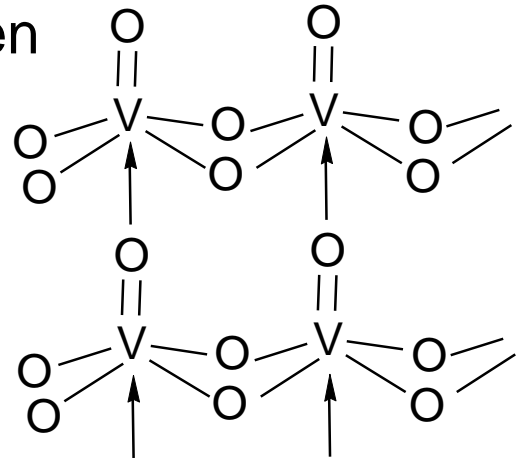
VO_2 (Rutil-Typ) blauschwarz, amphoter

V_2O_5 (Schichtstruktur aus verzerrten
Oktaedern, amphoter
orangerot wegen LMCT)

$\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$ ($n=3,4,6$)

auch Defektstrukturen mit

Phasenbreite $\text{VO}_{1.89} \dots 1.75$



V_2O_5 Amphoterie: Anhydrid der Vanadiumsäure

$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow (\text{VO}_2)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

VO_2^+ : Vanadylionen in wässr. Lösung **$[\text{V}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^+$**

$\text{V}_2\text{O}_5 + 6 \text{NaOH} \longrightarrow 2 \text{Na}_3\text{VO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$

Ortho**vanadat** nur in alkalischen Lösungen

Bei Säurezusatz Kondensation zu Isopolymetallaten:

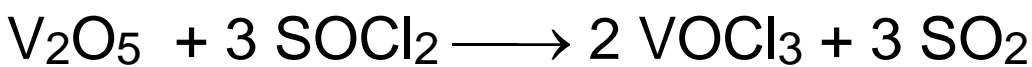
Divanadat $V_2O_7^{4-}$

Trivanadat $V_3O_9^{3-}$

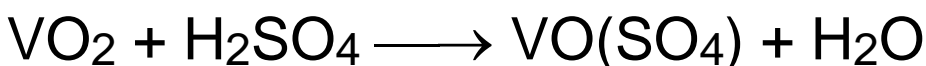
Polyvanadate, z.B. bei pH 6: Dekavanadat $V_{10}O_{28}^{6-}$
 (= 5 x V_2O_5 + 3 O^{2-})

In starken Säuren schließlich VO_2^+ , VO^{3+}

(d^0 "Vanadyl"-Säurefunktion): $VOCl_3$ "Vanadylchlorid",
 kovalente rauchende Flüssigkeit.



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



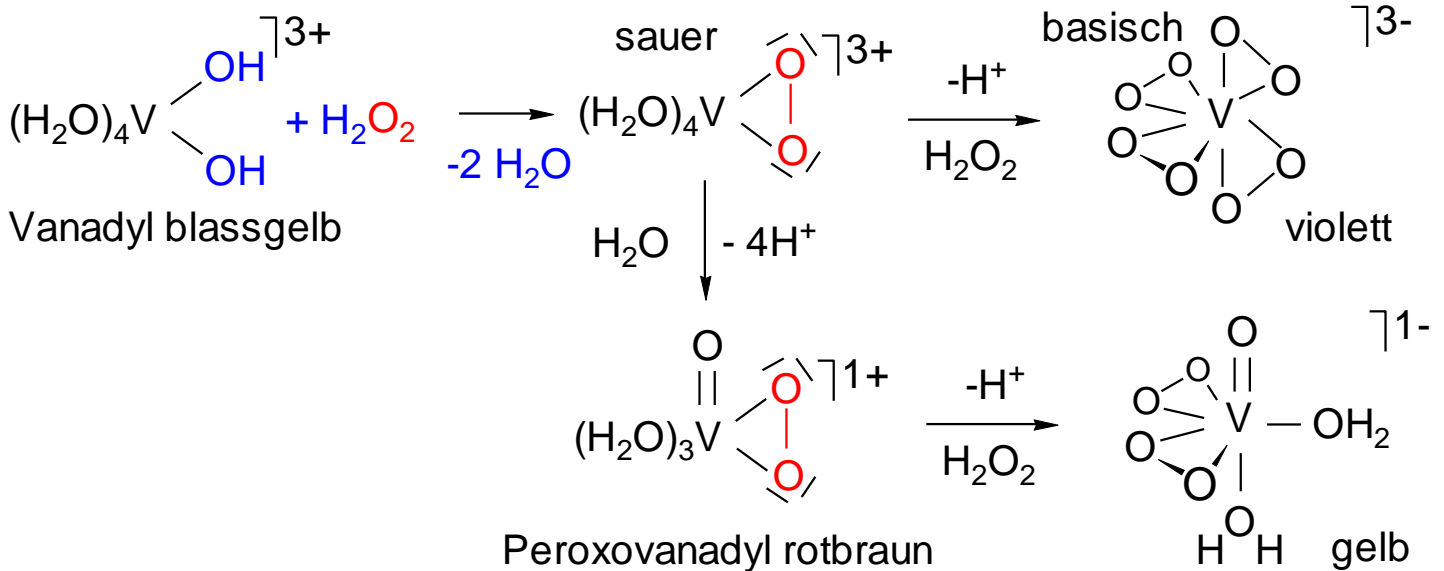
VO^{2+} : d^1 Vanadyl(+4) -Ion tiefblau

Schwerlösliche Schwermetallvanadate (Minerale):

Ag_3VO_4 orangerot, $Pb_3(VO_4)_2$ gelb, $Ba_3(VO_4)_2$ 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 OCl^- , OBr^- (wird zur Chlorierung / Bromierung von Naturstoffen in vivo verwendet).

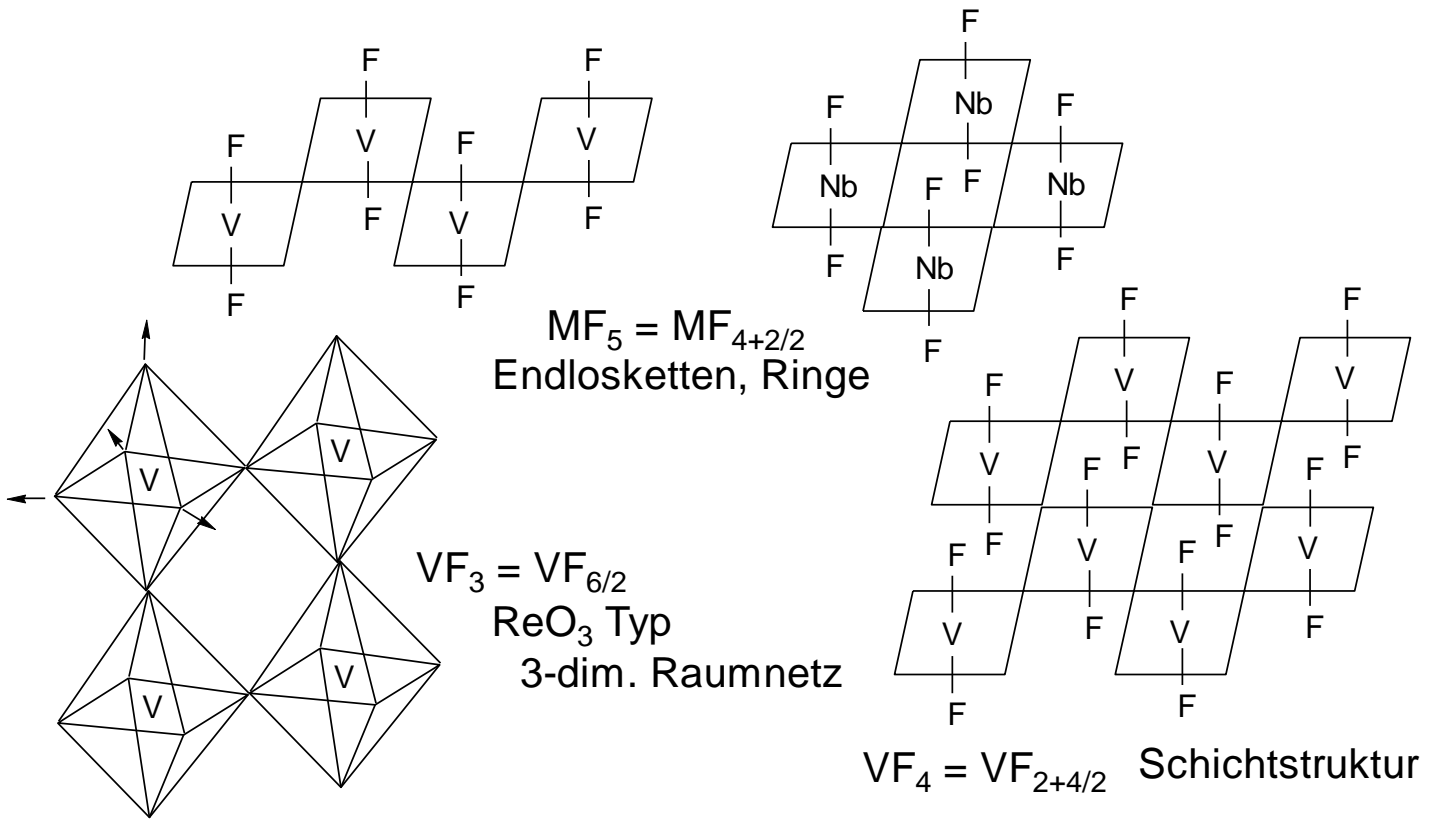
Sulfide:

Alkalische Vanadat-Lösungen + Sulfid \longrightarrow VS_4^{3-}

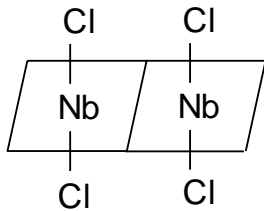
Thiovanadat, z.B. K_3VS_4 , Ansäuern: braunes V_2S_5

Strukturprinzipien der Halogenide:

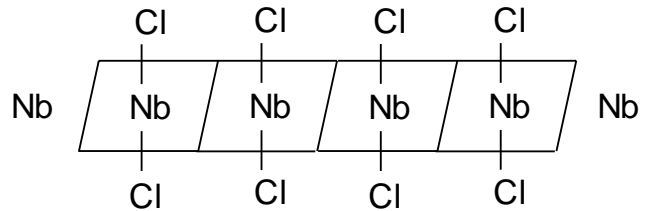
Fluoride bilden bevorzugt eckenverknüpfte Oktaeder



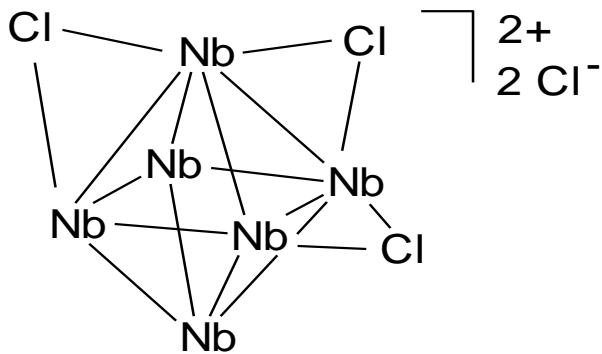
Chloride bilden bevorzugt kantenverknüpfte Oktaeder



$NbCl_5 = NbCl_{4+2/2}$ Dimer



$NbCl_4 = NbCl_{2+4/2}$ Endloskette



Subvalente Nb,Ta chloride

M₆ Metall-Cluster

Metall-Metall-Bdg.



gemischtvalent Nb(+2.33)

12 Cl über 12 Kanten des Oktaeders

2 Chlorid nicht koordiniert

VCl₄: kovalente paramagnet. Flüssigkeit (Ionenpot., Radius!)

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 π -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 CrO_2Cl_2 und Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 .

Anhydride CrO_3 und SO_3 bilden Kettenstrukturen
eckenverknüpfter Tetraeder.

Gasförmige Fluoride SF_6 und WF_6 (CrF_6 bis -100°C).

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

Oxoverbindungen, z.B. Säuren, dominiert das EO_6
Oktaeder.

Vorkommen:

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

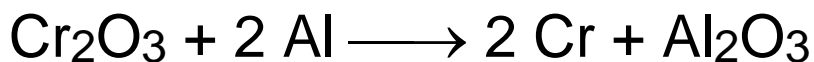
Mo: Molybdänglanz MoS_2

W: Wolframate von Mn, Fe, Ca, Pb: $M^{II}WO_4$

Darstellung der Metalle:

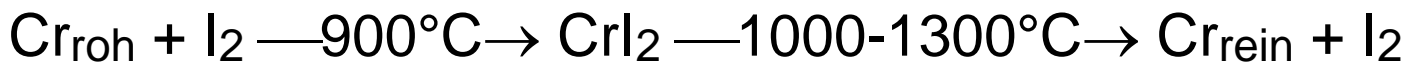
Nicht durch Reduktion mit C, wegen Bildung von Carbiden, z.B. WC (Drehstähle)

Cr: a) Thermitverfahren (Goldschmidt)

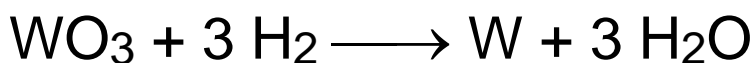


b) elektrolytische Verchromung

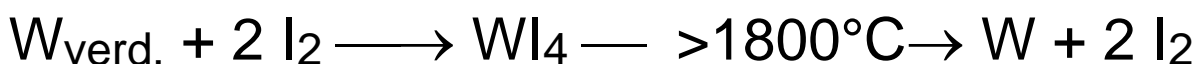
c) hochreines Chrom „van Arkel-de Boer“



Mo, W: Reduktion der Oxide MO_3 mit H_2



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



Für die Legierung mit Fe werden Gemenge aus Fe_2O_3 und dem jeweiligen Oxid mit C reduziert,

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



Elektrolytische Verchromung (Vorteil: extrem gute Passivierung durch porenfreie Cr-Schicht, die durch

eine Oxidschicht „passiviert“ ist → Korrosionsschutz;
Nachteil: Lokalelement Fe/Cr bei Beschädigung)

Nachweis der Passivierung:

Cr + verd. H_2SO_4 / HCl → Auflösung zu Cr^{3+}

Cr + verd./konz. HNO_3 → 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:

PbCrO_4 Chromgelb, $\text{PbCrO}_4 \times \text{Pb(OH)}_2$ Chromrot,
 Cr_2O_3 Chromgrün.

Schwerlösliche Schwermetallchromate:

PbCrO_4 , BaCrO_4 , Ag_2CrO_4 , Hg_2CrO_4

MoS_2 : Schmiermittelzusatz zu Ölen; Schichtstruktur

Chromate, Dichromate (+6):

a) alkalisch:

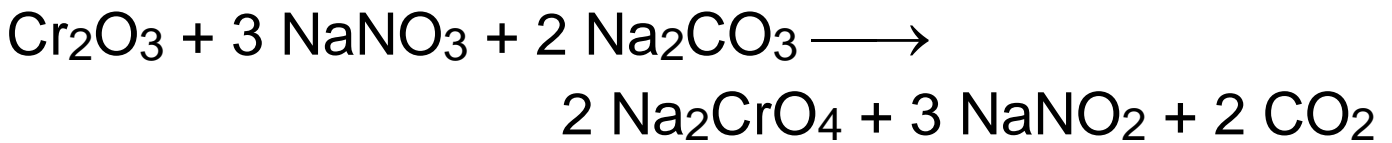


Cr^{3+} bildet kinetisch sehr stabile Komplexe, z.B.

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

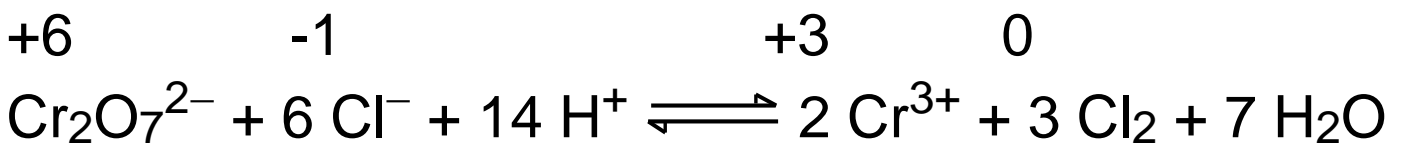
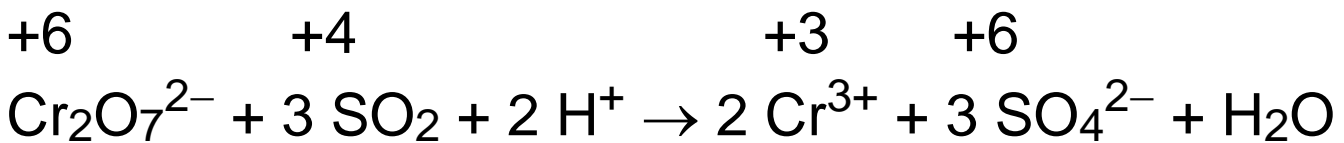
b) in oxidierenden Schmelzen:

Soda-Salpeter-Schmelze

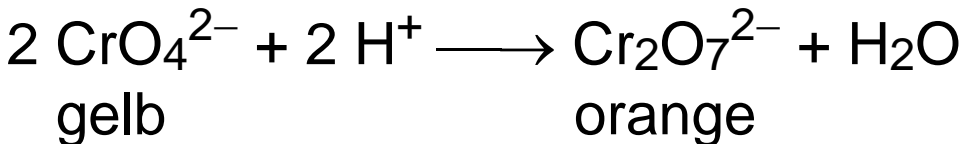


c) im Sauren Oxidation von Cr^{3+} mit Peroxodisulfat

Chromate sind starke Oxidationsmittel:

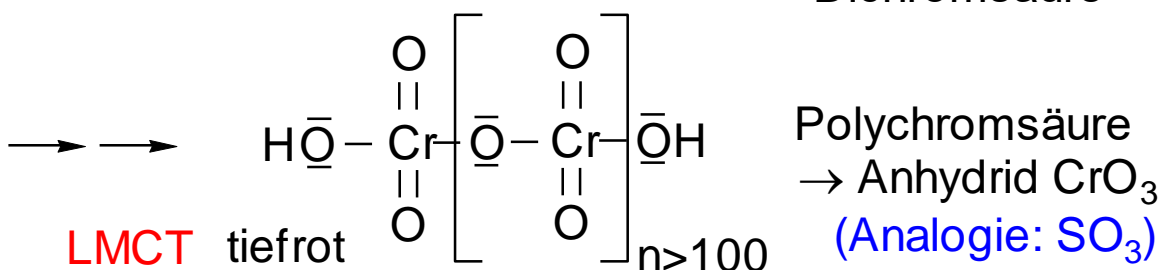
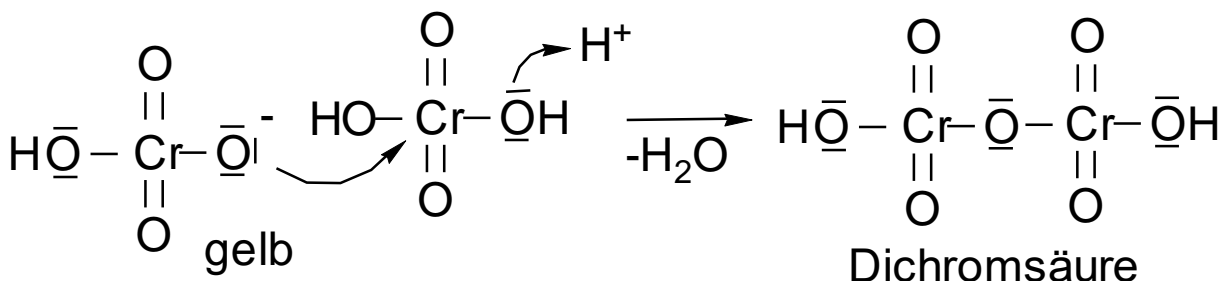


Chromat- Dichromat- Gleichgewicht



Mechanismus der Kondensation von Hydrogenchromat

HOCrO_3^- in konz. Säure:





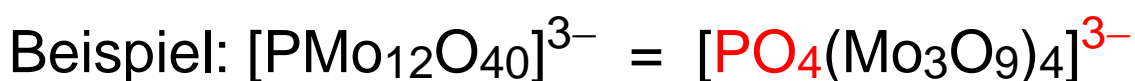
Trichromat Tetrachromat $(\text{CrO}_3)_x$ Eckenverknüpfte Tetraederkette, Endprodukt der Kondensation, intensiv rot, cancerogen, giftig, starkes Oxidationsmittel

Isopolysäuren (Isopolyanionen):

- a) **Eckenverknüpfte Tetraeder** bei kleinen Si, P, V, Cr: Isopolysilicate, -phosphate, -vanadate, -chromate. (Vanadium z.T. KZ 5, quadrat. pyr. Ecken- und Kantenverknüpfung).
- b) **Kanten und eckenverknüpfte Oktaeder** bei großen Mo, 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 PO_4^{3-} , SiO_4^{4-} , TiO_4^{4-} , IO_6^{5-} , TeO_6^{6-}



Molybdophosphat gelb, zum Phosphatnachweis

Keggin-Struktur: je drei MoO_3 Baugruppen an jedem der 4 O Atome des zentralen Templations PO_4^{3-}

ankondensiert, innerhalb dieser Mo_3O_9 Einheiten KZ 6 / gemeinsamen Oktaederkanten, dagegen zur benachbarten Mo_3O_9 Einheit gemeinsame Ecken.

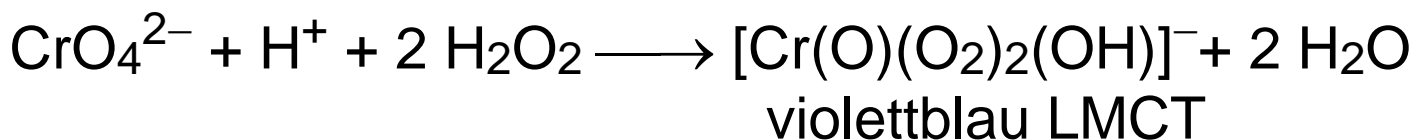
Wolframophosphat $[\text{PO}_4(\text{W}_3\text{O}_9)_4]^{3-}$

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

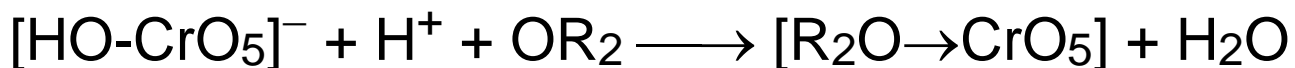
Anwendung als Katalysatoren (mehr als 1000 bekannte Varianten): In der protonierten Säureform, z.B. $\text{H}_3[\text{PO}_4(\text{Mo}_3\text{O}_9)_4]$, sehr acide (da geringe Basizität des Anions). Redoxkatalysator, da 12 Mo(+6) elektronisch gekoppelt.

Peroxoverbindungen des Chroms und Molybdäns

a) in saurer Lösung: Perhydrolyse von Chromat / H_2O_2 :

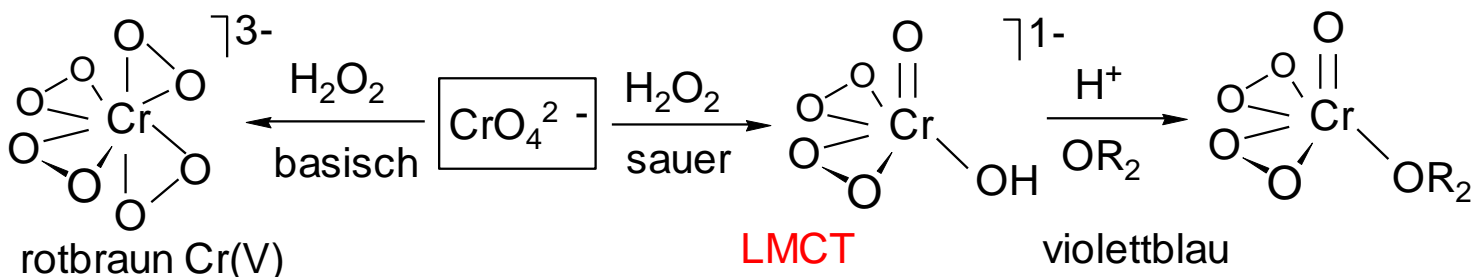


Im Sauren mit Diethylether Et_2O ausschüttelbar:



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

hierbei Reduktion $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{5+}$ (Bildung v. O_2 $[\text{CrO}_8]^{3-}$)



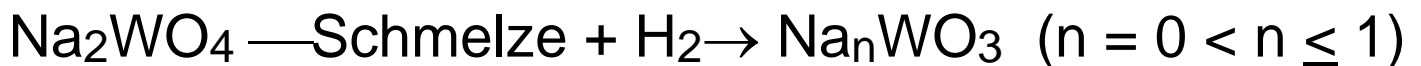
c) $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2\text{L}]$ Komplexe (gelb, LMCT) lassen sich für die katalytische Aktivierung von H_2O_2 für Oxidationen einsetzen.

Molybdänblau / Wolframblau: (EXP)



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

Wolframbronzen Na_nWO_3 (metallischer Glanz, Perowskit-Defektstruktur, von Na stammende Elektronen im Leitungsband)



Halogenide

Erschöpfende Chlorierung (Chlorstrom):

Chrom \rightarrow CrCl_3 violette Kristalle (eher ionisch, polym.)

Molybdän \rightarrow MoCl_5 schwarzgrüne subl. Krist. (koval.)

Wolfram \rightarrow WCl_6 schwarzviolette subl. Krist. (kovalent)

“ MCl_6 ” (M= Cr, Mo) nicht existent, M-Cl Homolyse

CrF_6 Zers. $> -100^\circ\text{C}$, MoF_6 , WF_6 sind Gase (kovalente

Lewis-Säuren, z.B. $\text{— F}^- \rightarrow \text{WF}_8^{2-}$)

Techn. Darstellung der Halogenide über

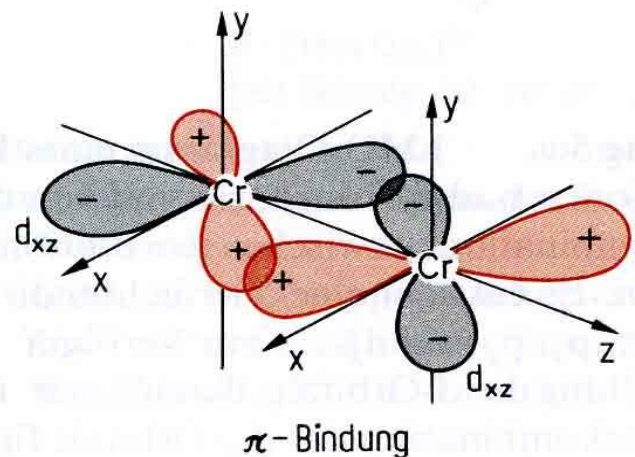
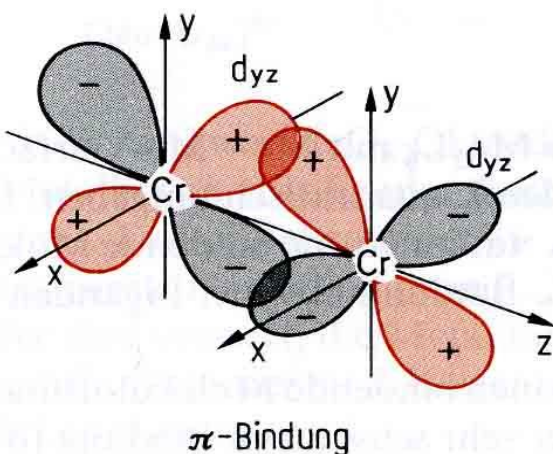
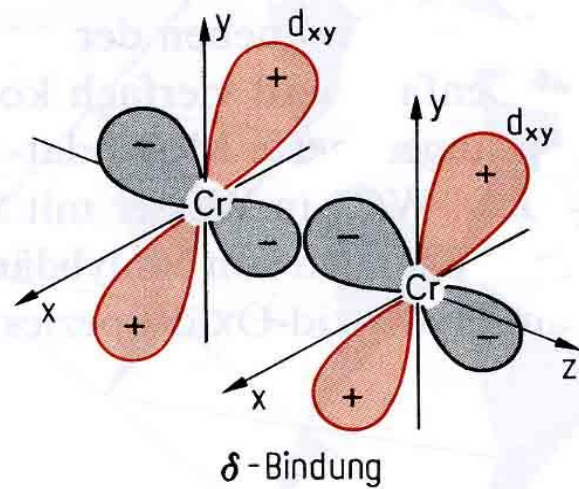
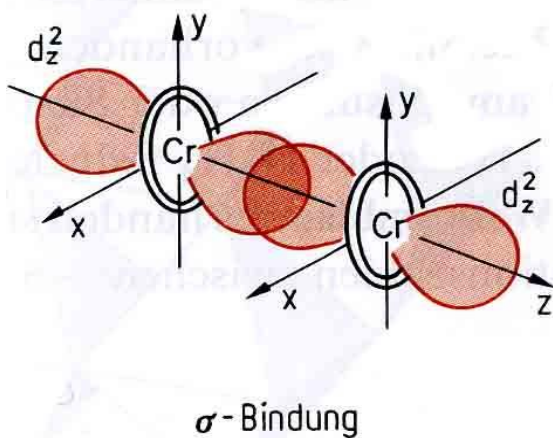
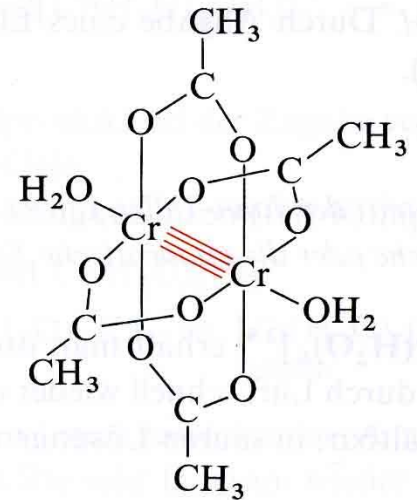
Carbochlorierung. z.B. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{C} + \text{Cl}_2$

Subvalente Acetate, Halogenide MX_2 :

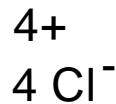
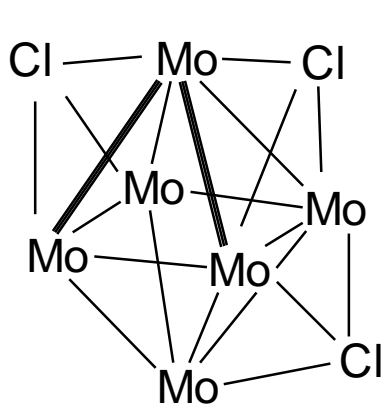
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ wie alle Cr(+2) Verbindungen starkes Reduktionsmittel, Darstellung über Red. von Cr(+3) mit Zn/ H^+ unter Ausschluss von Sauerstoff \longrightarrow Zugabe von Acetat führt zu dinuklearen Chrom(II)-acetat mit einem extrem kurzen Cr-Cr Abstand

\longrightarrow Cr-Cr-Vierfachbindung

- 1 σ Bdg. keine Knotenebene,
- 2 π Bdg. eine Knotenebene,
- 1 δ Bdg. zwei Knotenebenen.



Bei den 4d- und 5d-Homologen MoX_2 und 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

M_6 Metall-Cluster

Metall-Metall-Bdg.



M(+2)

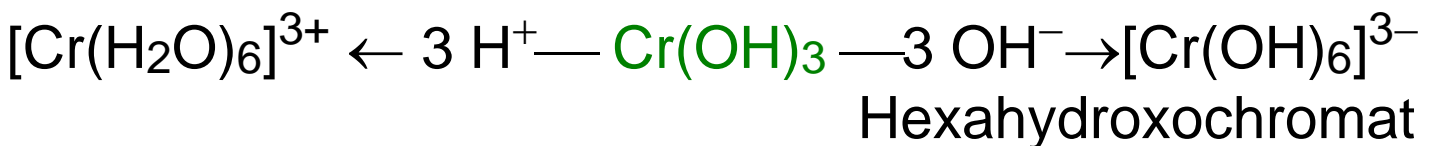
8 Cl überkappen 8 Flächen d. Oktaed.

4 Chlorid nicht koordiniert

Chemie des Cr(III) in wässriger Lösung:

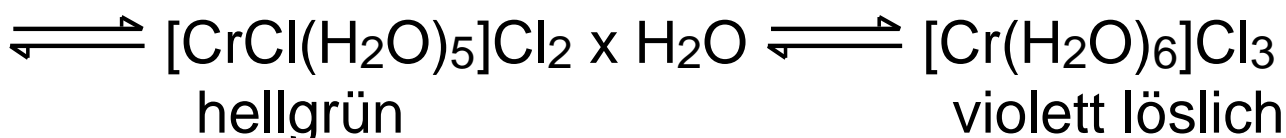
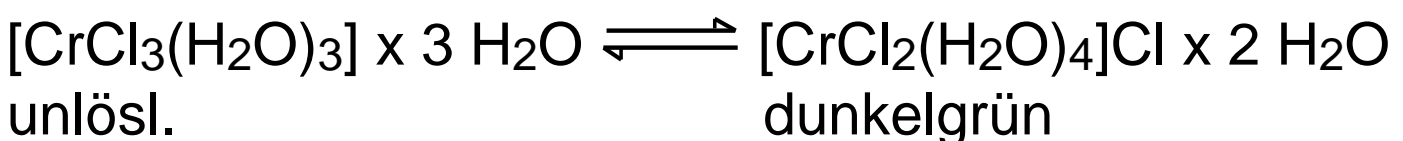
Cr(+3) ist wie Al(+3) **amphoter**:

$\text{Cr}(\text{OH})_3$ löst sich in Säuren und Basen:



Hydratisomerie:

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



d^3 -Cr³⁺ Ionen in oktaedrischer Umgebung CrL₆ 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).

Chrom(IV)-Magnetpigmente:

CrO₂: 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 (**bervorzugte Ox.stufe, s.u.**):

niedrige Ox.stufen nur mit π -Akzeptorliganden (CO...)

hohe Ox.stufen nur mit π -Donatorliganden (O^{2-} )

-1 $Mn(CO)_5^-$ Pentacarbonylmanganat

0 $Mn_2(CO)_{10}$ Dimangandecacarbonyl (Mn-Mn)

+1 $CpMn(CO)_3$ Cp = $[\eta^5-C_5H_5]^-$, $K_5[Mn(CN)_6]$

+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:

MnO_4^- und ClO_4^- oxidierende Oxoanionen, insbesondere im Sauren (pH abhängiges Potential); kovalente, stark endotherme Anhydride (explosiv) Cl_2O_7 / Mn_2O_7 . Flüchtige Fluoride IF_7 , ReF_7 .

Vorkommen und Metallurgie:

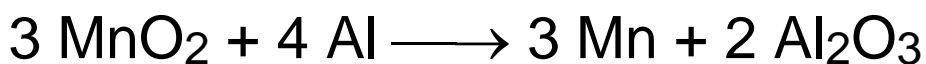
MnO_2 Braunstein (Rutil-Typ), $\text{MnO}(\text{OH})$ Manganit, Mn_3O_4 Hausmannit (Spinell-Typ $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_4$)

Mangan Darstellung:

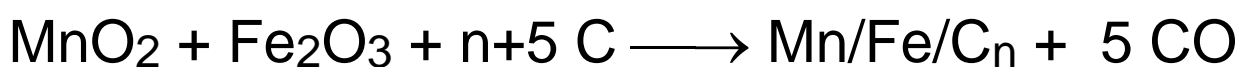
nicht über Koks, da Carbidbildung

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: β -Strahler ($\tau = 200.000 \text{ a}$)

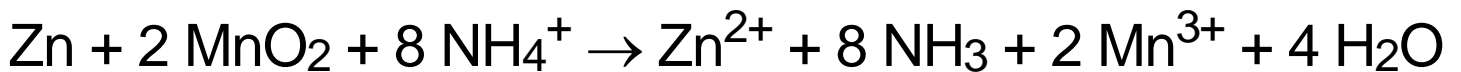
Rhenium aus Flugstaub der Röstprozesse von MoS_2 . In wässriger Lösung wird schwerlösliches KReO_4 ausgefällt (Parallele: rel. schwerlös. KClO_4).

Reduktion der Tc/Re Oxide mit H_2 (Parallele: Mo, W).

Anwendungen für Mangan:

Legierungsbestandteil (Ferromangan)

MnO_2 in Trockenbatterien (Leclanché-Element):



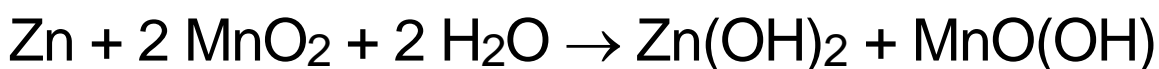
NH_4^+ Paste dient als H^+ Spender

MnO_2 dient zur Umwandlung von H_2 (aus $\text{Zn} + \text{NH}_4^+$)

Zn^{2+} dient als Scavenger für NH_3 z.B. als $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$



MnO_2 in Alkali-Batterie (basische Bedingungen):



MnO_2 als "Glasmacherseife"

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

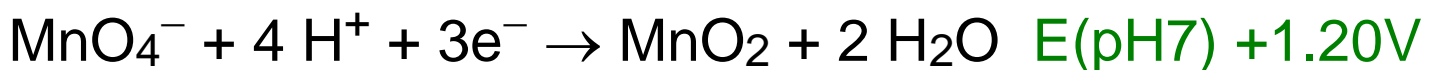
braune Rheinweinflasche: $\text{Fe}(+3)$ Fe_2O_3 , MnO_2

Fe(+2) Silikat + MnO₂ → Fe(+3) + Mn(+3) Silikat (violett) = Komplementärfarbe zu grün, → Grünglas wird durch MnO₂ bei genauer Dosierung entfärbt.

Keramische Ferrite (Mn^{II}, Fe^{II})Fe^{III}₂O₄ (Spinell-Typ) ersetzen teure metallische Magnete in Fernsehgeräten / Elektronenstrahlröhren. 0.3-1.0 kg Ferrit / Gerät.

Die Natur verwendet im **Photosystem II** einen gemischtvalenten Mn^{III/IV}-Oxo-Cluster als Elektronentransfer-Katalysator zwecks Oxidation von Wasser zu O₂: H₂O → ½ O₂ + 2 H⁺ + 2e⁻

Vergleiche: Permanganat ist in Wasser metastabil, thermodynamisch gesehen sollte es Wasser zu O₂ oxidieren, Reaktion kinetisch jedoch inhibiert, Prozess photolytisch aktivierbar, daher braune Flaschen:



Manganometrie in saurer Lösung,

Vorteil: selbstindizierend,

Problem: Redoxreaktion katalysiert durch Mn²⁺ (Zeit, langsame Zugabe);

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

Quantitativ bestimmbare Reduktionsmittel:

Fe(+2), Oxalsäure, Nitrit, Sulfit und sogar Peroxid (!)



Verbindungen des Mangans:

Ionenpotential bestimmt chem. Charakter:

MnO Basenanhydrid ionisch — $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2$

MnO₂ amphoter — $\text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_4 \xrightarrow{\Delta} \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2$

— $\text{CaO} \rightarrow \text{CaMnO}_3$ Manganat(IV)

Mn₂O₇ Säureanhydrid kovalent — $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HMnO}_4$

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

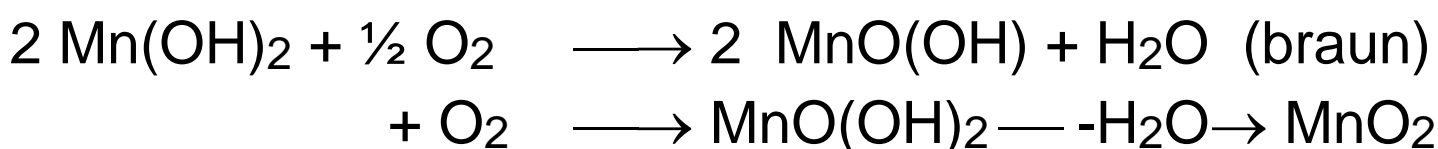
Typisch für isoelektronische d^5 hs Ionen Mn^{2+} / Fe^{3+} :
 Magnetisches Moment geringer als erwartet wegen
 Neigung zur Ausbildung OH- oder Cl-verbrückter okta-
 edr. Mehrkernkomplexe $\text{L}_n\text{Mn}(\mu^2\text{-X})_2\text{MnL}_n \rightarrow$ durch
antiferromagnetische Kopplung der 2 x 5 ungepaarten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

Maskierung durch Komplexbildung:

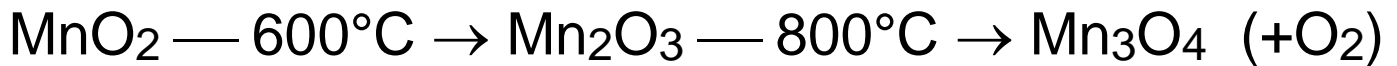
$[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ keine Fällung von $\text{Mn}(\text{OH})_2$

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



Mn(+3): Nur im festen Zustand und in Komplexen, da $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ zur Disproportionierung zu MnO_2 und Mn^{2+} neigt. Entropiebedingte O_2 -Abspaltung:



Stabile Halogenokomplexe: KMnF_4 , K_2MnF_5

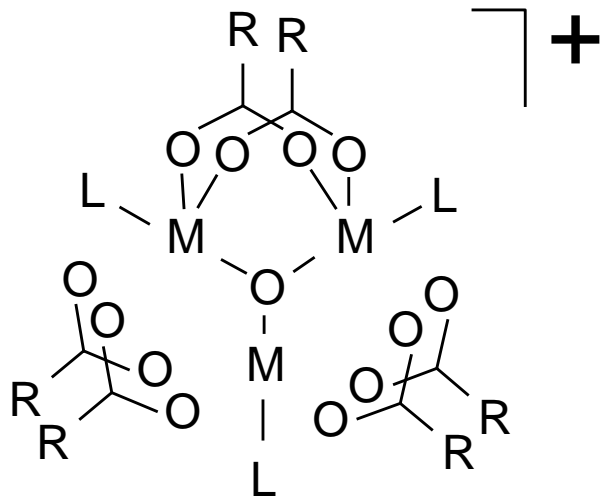
Trigonales $\text{Mn}_3(\mu^3\text{-O})$ Strukturmotiv:

Basische M(III)-Acetate
gleiches Strukturmotiv



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

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

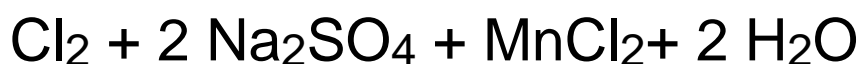


Mn(+4): MnO_2 Rutil-Struktur;

katalytische Eigenschaften (H_2O_2 -Zerfall)

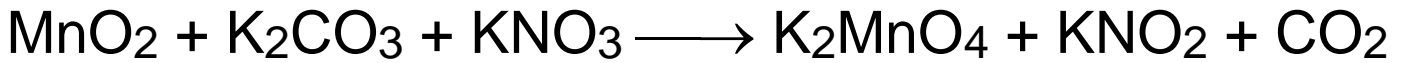


Mn(+4) Oxidationsmittel im Weldon-Prozess:



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

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



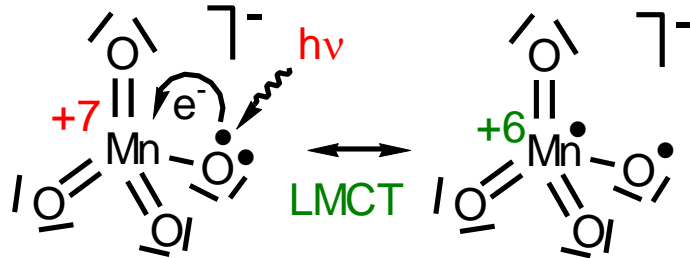
Manganat(VI) im Alkalischen grüne Lösung;

Beim Ansäuern → Disproportionierung:



MnO_4^- violett

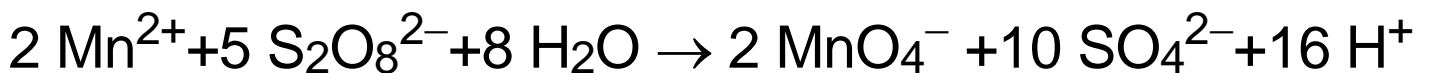
wegen LMCT: nicht-bind. El. v. Lig. in ein Metallorbital angeregt



Technische Gewinnung von KMnO_4 :

K_2MnO_4 (aus Oxidationsschmelze) anodisch oxidiert

Labor: Oxidation von Mn^{2+} in saurer Lösung:



Das Redoxpotential von MnO_4^- ist stark pH abhängig:

$$\begin{aligned} E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) &= 1.51 \text{ V bei pH 0 (= } E^0) \\ &= 0.34 \text{ V bei pH 14} \end{aligned}$$

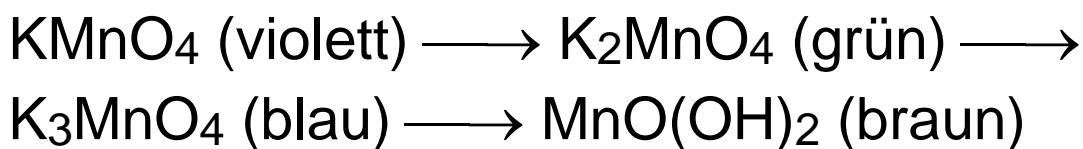
→ in saurer Lösung oxidiert Permanganat bis Mn^{2+}

→ in alkalischer Lösung i.d.R. nur bis Mn^{4+} $\text{MnO}(\text{OH})_2$

EXP

Mineralisches Chamäleon (LMCT):

Schrittweise Reduktion von Permanganat durch Peroxid in kalter alkalischer Lösung



EXP Blitze unter Wasser:

Extrem stark oxidierend ist Mn_2O_7 :

grünes (reflektiertes Licht) im Durchlicht rotes
explosives Öl, Feuererscheinung mit MeOH

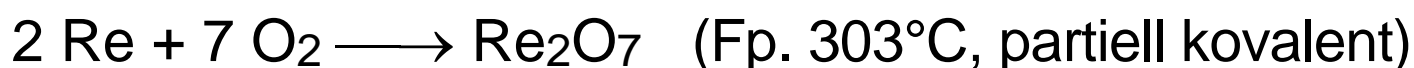


EXP Glycerin + KMnO_4 : Selbstentzündung 15 Sek.

Tc, Re - Verbindungen

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

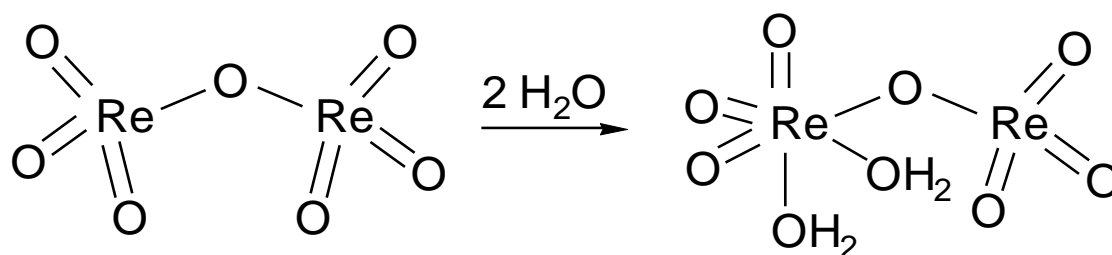
Re_2O_7 Dirheniumheptoxid entsteht in exothermer
Reaktion bei Verbrennung von Rhenium:



Vergleiche: Mn_2O_7 endotherm, explosiv

Anhydrid der Rheniumsäure " HReO_3 ",

die als asymmetrisches Hydrat kristallisiert:



Tetraeder und Oktaeder mit gemeinsamer Ecke.

ReO_4^- Perrhenat farblos, da LMCT Bande im UV

ReO₃ Strukturtyp: allseitig **ecken**verknüpfte Oktaeder
 ReO_{6/2}, d¹ 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
 ReF₇ Gas, Lewis-Säure, einziges Heptafluorid der ÜM

ReX₆ (X = F, Cl)

ReX₅ (X = F, Cl, Br)

ReX₄ (X = F, Cl, Br, I)

ReX₃ (X = –, Cl, Br, I)

ReF₇ + F⁻ → [ReF₈]⁻ quadratisches Antiprisma

Interessante subvalente Halogenide von d⁴ Re(+3)

Therm. Zersetzung von ReX₅ → ReX₃ + X₂ (X = Cl, Br)

d⁴ Re(+3) besitzt 4 ungepaarte Metallelektronen →

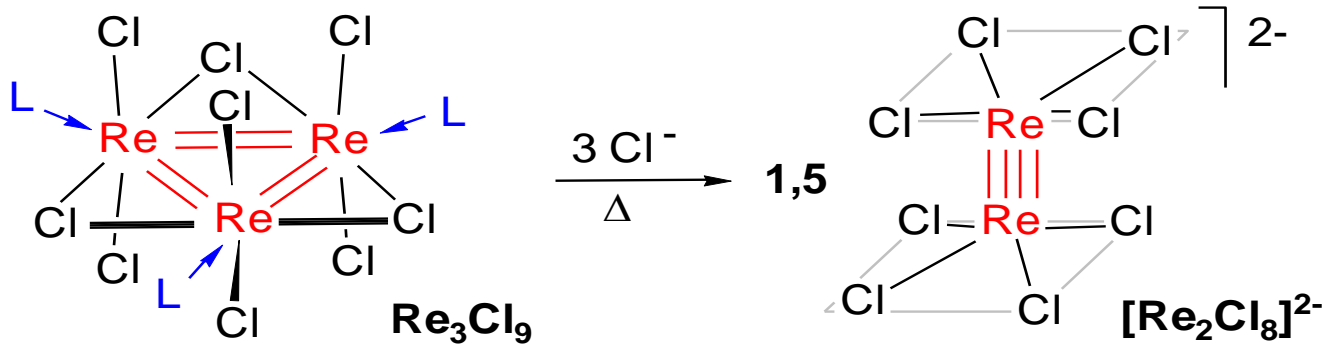
Stabilisierung von ReX₃ als **trinuklearer Re₃-Cluster**

mit **2 Re=Re Doppelbindungen pro Re Atom** oder

Clusterabbau in Gegenwart zusätzlicher

Chloridliganden zu Oktachloro-dirhenat mit **Re-Re**

Vierfachbindung (Parallelen NbX₂, TaX₂, MoX₂, WX₂).



Hochvalenter Re(+7) Hydridokomplex $[\text{ReH}_9]^{2-}$



Struktur: dreifach flächenüberkapptes trigon. Prisma

17. Eisentriade: Gruppe 8 Fe, Ru, Os

Elektronenkonfiguration: $ns^2 (n-1)d^6$ ($n \geq 4$)

Oxidationsstufen:

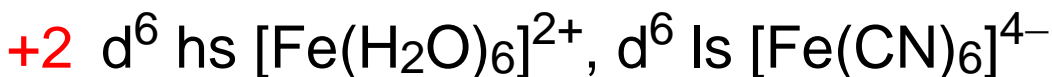
typisch:	Fe	+2, +3
	Ru	+2, +3, +4
	Os	+3, +4, +8

niedrige Ox.stufen nur mit π -Akzeptorliganden (CO...)

hohe Ox.stufen nur mit π -Donatorliganden (O^{2-} )



0 $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ Eisen-Carbonyle



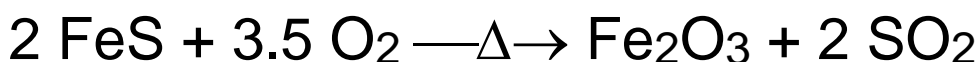
- +4 Ferrylkomplex $[\text{FeO}]^{2+}$ in vivo (Häm = Porphyrin-K.)
- +6 $d^2 [\text{FeO}_4]^{2-}$ Ferrat(VI)

Vorkommen, Darstellung, Verwendung

Fe: an 4. Stelle (nach O, Si, Al) der Häufigkeitsskala der Erdkruste,
 elementar in Meteoriten und Erdkern (90% Fe, 10% Ni)
 Fe_3O_4 Magnetit, Magneteisenstein
 Fe_2O_3 Hämatit, Roteisenstein
 $\text{FeO}(\text{OH})$ Nadeleisenerz, Goethit
 FeS_2 Pyrit (ein Disulfid S_2^{2-}), Eisenkies FeS

Fe-Anreicherung und Reduktion mit CO / Kohle
 im **Hochofenprozess**

Sulfidische Erze werden zuvor geröstet:



Die Zonen des Hochofens:

Vorwärmzone: Beschickung mit

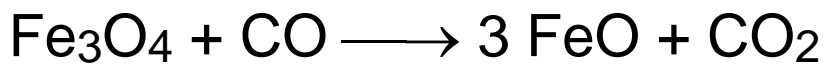
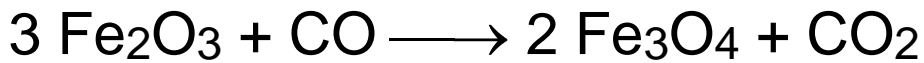
Erz (Fe_2O_3) + Koks + Zuschläge (Schlackebildner)

CaCO_3 für saure Gangart (Al_2O_3 , SiO_2)

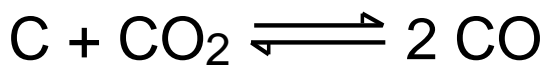
SiO_2 für basische Gangart (CaCO_3)

Reduktionszone 400-1200°C:

Indirekte Reduktion 400-700°C



Boudouard-Gleichgewicht liefert CO aus C + „Wind“:



$$\Delta H^\circ = + 173 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\circ > 0 \text{ entrop. begünstigt}$$

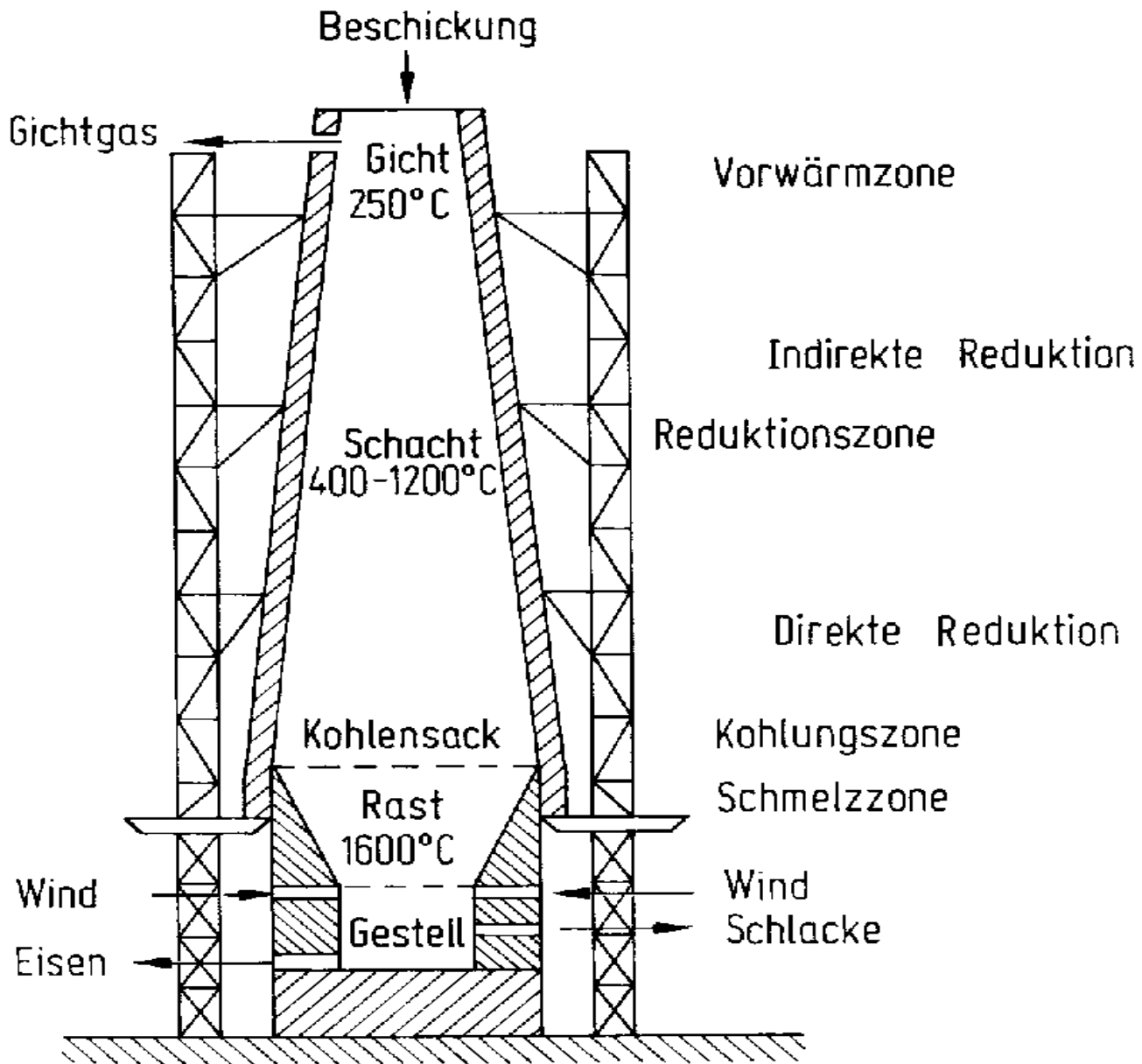
Energie für diesen Prozess wird hauptsächlich durch vollständige Verbrennung von Koks zu CO_2 geliefert.

Direkte Reduktion: 700-1200°C:



Zum Teil wird Phosphat und Silikat zu P und Si reduziert, Rest bildet mit CaO (aus Kalk) die Schlacke.

Stoffbilanz: 2 t Erz, 1 t Koks, ½ t Zuschlag, 5,5 t Wind
 \longrightarrow 1 t Eisen, 1 t Schlacke, 7 t Gichtgas



Das Roheisen enthält gelöst:
 2-4% C, 1-3% Si, 0-2% P, 1-6% Mn

Si-haltiges Roheisen → Guß, spröde, nicht schmiedbar
 Mn-haltiges Roheisen — Entkohlung → Stahl
 schmiedbar

Stahlerzeugung:

Verringerung des C Anteils des Roheisens < 1.7%

alte Verfahren:

Windfrischverfahren im Konverter (Thomasbirne):
Durch Bodendüsen wird Luft durch flüssiges Eisen durchgeblasen (Oxidation von C, Si, P und Fe, Zusatz von CaCO_3 liefert Silikat, Phosphat, das als Dünger eingesetzt werden kann).

Herdfrischverfahren im Siemens-Martin Ofen:
mit Brenngas wird ein Roheisen-Schrott-Gemisch aufgeschmolzen. Die Oxidation von C, Si, P erfolgt durch beigefügten Schrottanteil (Fe_2O_3) und durch Aufblasen von Luft.

neuere Verfahren:

LD-Verfahren (Linz-Donawitz): heute 75%
In flüssiges Roheisen wird in einem mit Dolomit / Magnesit feuerfest ausgekleidetem Konverter über Sauerstofflanze O_2 eingeblasen (ca. 20 min).
Kalkzusatz → Dünger, 200-400 t Rohstahl pro Abstich.

Elektrostahlverfahren: heute 25%
Hauptsächlich für Recycling-Eisen. Unlegierter Eisenschrott wird mit Koks durch Lichtbogen eingeschmolzen, danach erfolgt das „Frischen“, die Behandlung mit Sauerstoff.



Stahl: Fe + CO Dünger: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaSiO_3 , CaCO_3

Stahlveredelung:

Entschwefelung, Entgasung, Legierungsbestandteile:

Ni, V: Zähigkeit

Cr: Härte, Warmfestigkeit, >12% korrosionsbeständig

Si: Säureresistenz

Mo, W: Warmfestigkeit

Beispiel **V2A Edelstahl:**

70% Fe, 20% Cr, 8% Ni, (Rest Si, C, Mn)

Oberflächenhärtung von Stahl (Schmied: glühendes Werkstück eintauchen in Öl) führt zu verschiedenen harten, stahlblauen Fe-Carbid-Oberflächenphasen: Austenit, Zementit Fe_3C , Ferrit, Perlit.

Chemie des Fe:

Oxide gemischter Valenz typisch für Eisen:

FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4

FeO : nichtstöchiometrisch Fe_xO ($x = 0,90 - 0,95$) → geringer Anteil Fe^{3+} ; NaCl-Gitter mit Fe-Fehlstellen

Fe_2O_3 : $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hämatit, hdp v. O^{2-} , Korund-Typ)
 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (kdp v. O^{2-} , Spinell-Typ, Fehlstellen)
 Fe_3O_4 : Inverse Spinellstruktur $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})\text{O}_4$
 kdp v. O^{2-} , Tetraederlücke, Oktaederlücke

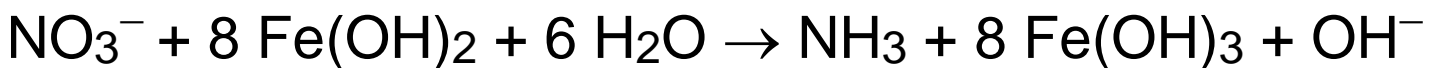
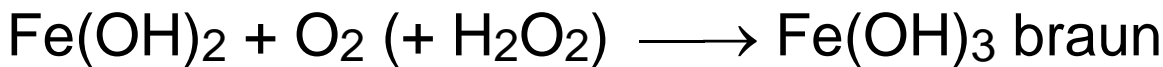
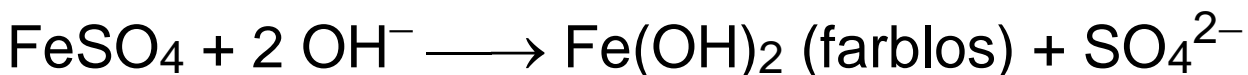
Chemie in wässriger Lösung

durch Ox.stufen +2 und +3 bestimmt:

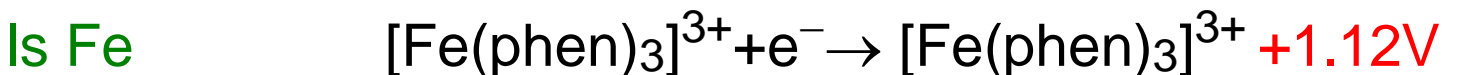
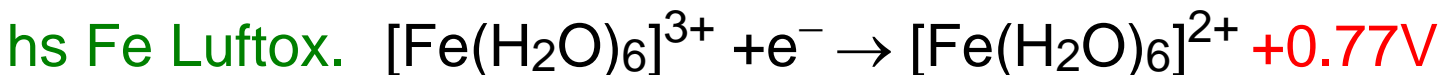
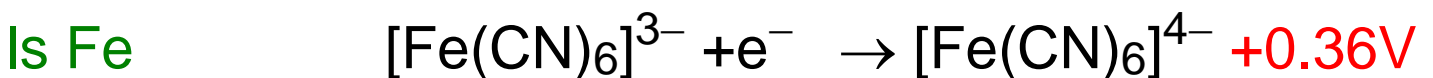
Fe^{3+} schwach oxidierend; Fe^{2+} reduzierend

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ hellgrün; liegt auch in $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$
 und $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ (Mohrsches Salz) vor.

Fe^{II} Reduktionswirkung in alkalischer Lösung:



Stabilität der Ox.stufe + Spin hängt v. Ligandenfeld ab:



phen:Phenanthrolin blau \rightarrow rot Ferroin Redoxindikator

FeCO_3 ähnlich CaCO_3 löslich in Kohlensäure:

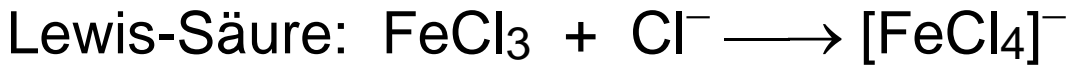


Fe-haltige Quellen, Bäder, gelbbraune Farbe

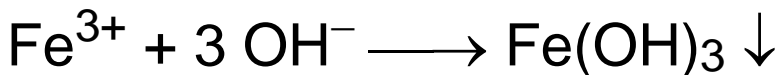
von Tropfsteinen, Ablagerungen in Wasserleitungen

FeCl₃ ähnlich AlCl₃:

kovalent, sublimiert bei 120°C, Schichtgitter, hdp von Cl⁻, Fe³⁺ in Oktaederlücken, Gas: Dimer / Monomer

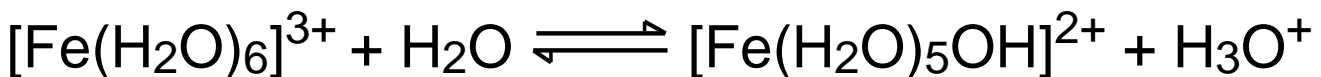


Fällung von Fe(OH)₃ komplizierter als Gleichung



vermittelt: \longrightarrow Hydrolyse + Kondensationsreaktionen

Hydrolysereaktion [Fe(H₂O)₆]³⁺ in Wasser verantwortlich für saure Reaktion der Lewis-Säure Fe³⁺:



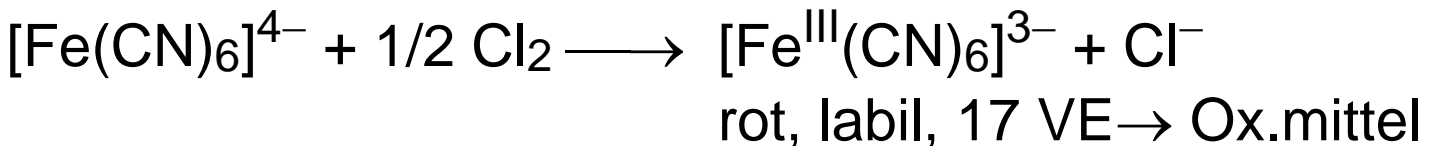
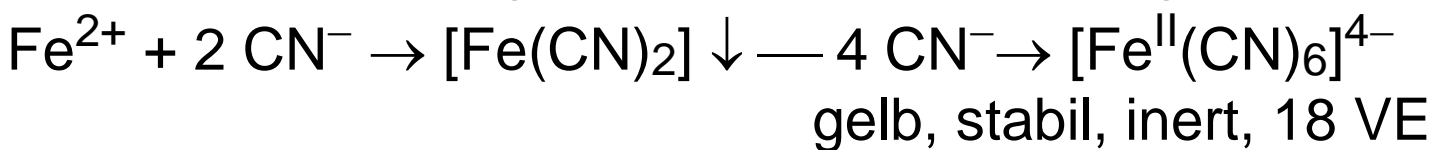
Kondensation: Bildung **Hydroxy-verbrückter(μ)** Spezies



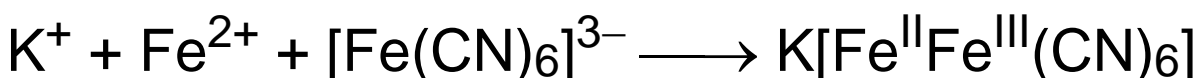
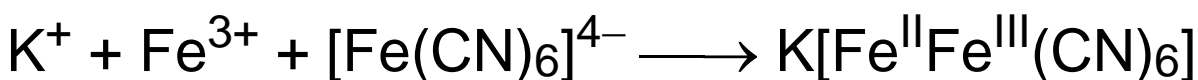
u.s.w. bis Fe_n(μ-OH)_{3n}(H₂O)_m

Eisen-Cyanide und Cyanoferrat-Komplexe:

Fe-Nachweis über gelbes bzw. rotes Blutlaugensalz



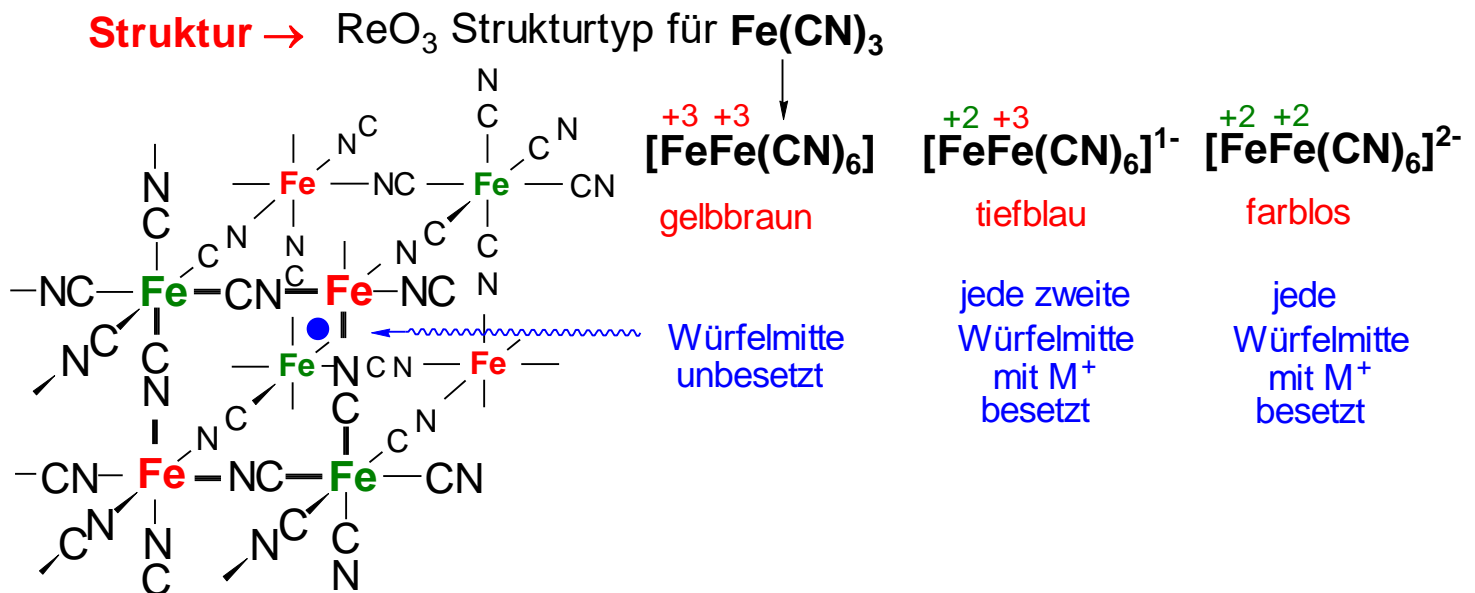
Berliner-Blau Reaktion:



lösliches Berliner-Blau

Fe^{3+} Überschuss: Turnbulls-Blau $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_3$

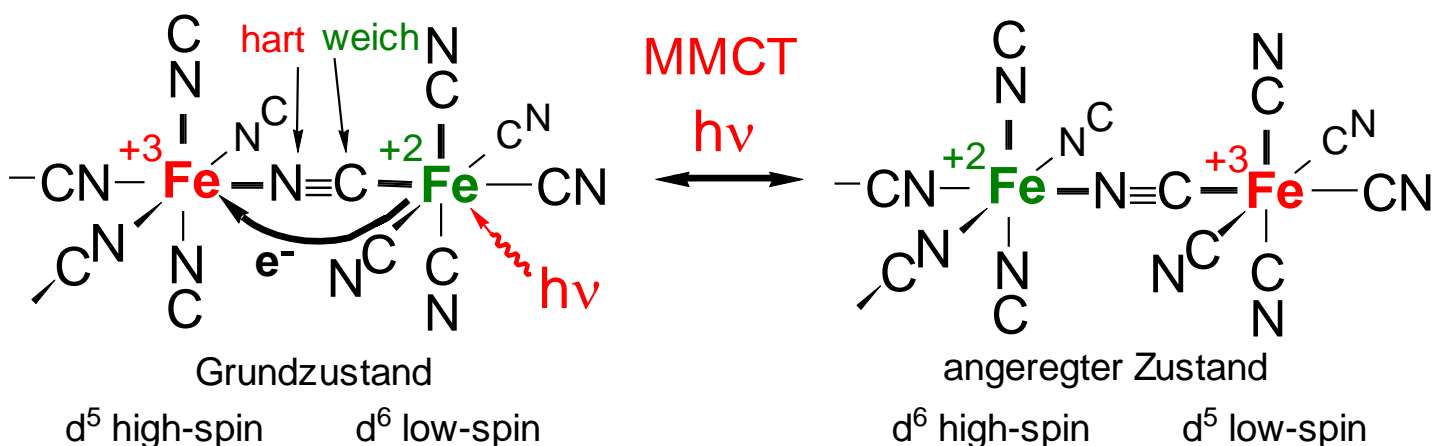
Farbe und Struktur von Berliner Blau:



Anwendung im Natriumionen-Akku: Würfel zu 50% $[\text{Fe}_2(\text{CN})_6]^{1-}$ oder 100% $[\text{Fe}_2(\text{CN})_6]^{2-}$ mit Na^+ gefüllt

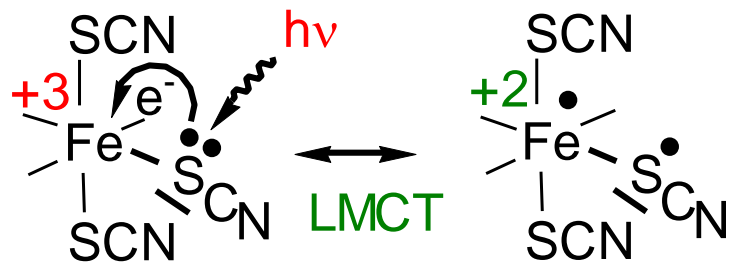
Cyanid ist ein **ambidenter, verbrückender Ligand** mit weichem (stark Ligandenfeld aufspaltenden) und hartem (schwach LF-aufspaltenden) Donorzentrum.

Farbe → Intervallenz-Charge-Transfer



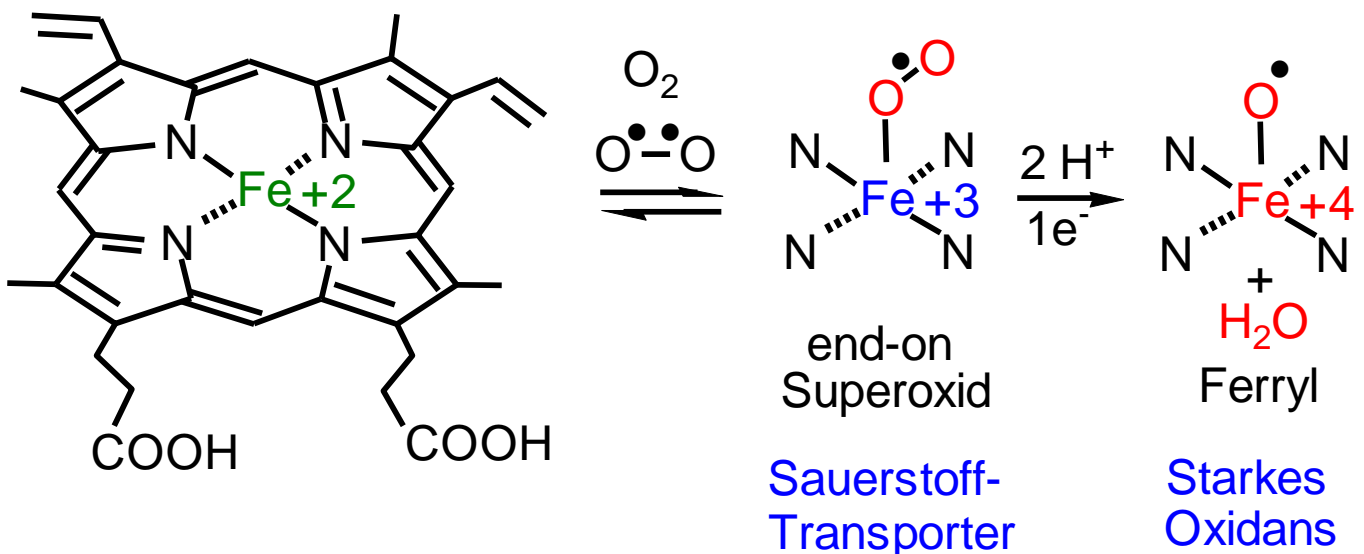
Eisen-Nachweis über Rhodanit:

$\text{Fe}(\text{SCN})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ rot
wegen **LMCT**: nicht-
bind. El. v. Lig. in ein
Metallorbital
angeregt



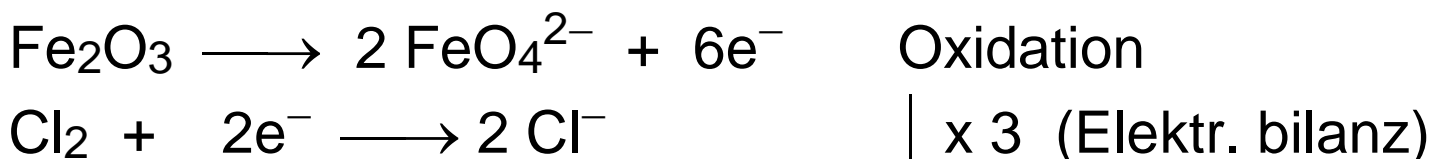
Höhervalente Eisen-Spezies von Bedeutung

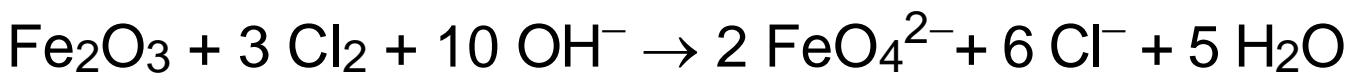
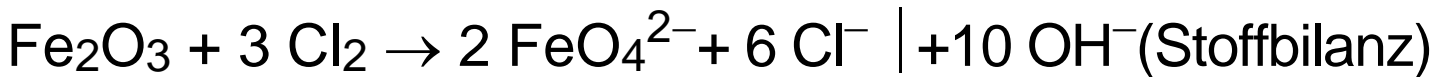
Häm = prostetische Gruppe, physiologisch wichtiger
Eisenkomplex im Hämoglobin (roter Blutfarbstoff):



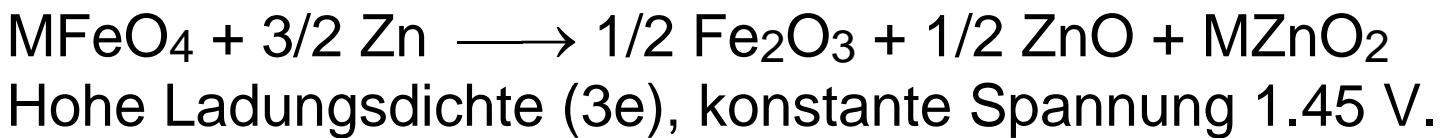
Porphyrin(2-) Ligand (ein redoxaktives Tetrapyrrol, 18 π Aromat)

$d^2 [\text{FeO}_4]^{2-}$ (rot): Paramagnetisches Tetraoxoferrat(VI);
Synthese durch Oxidation mit Chlor im Alkalischen



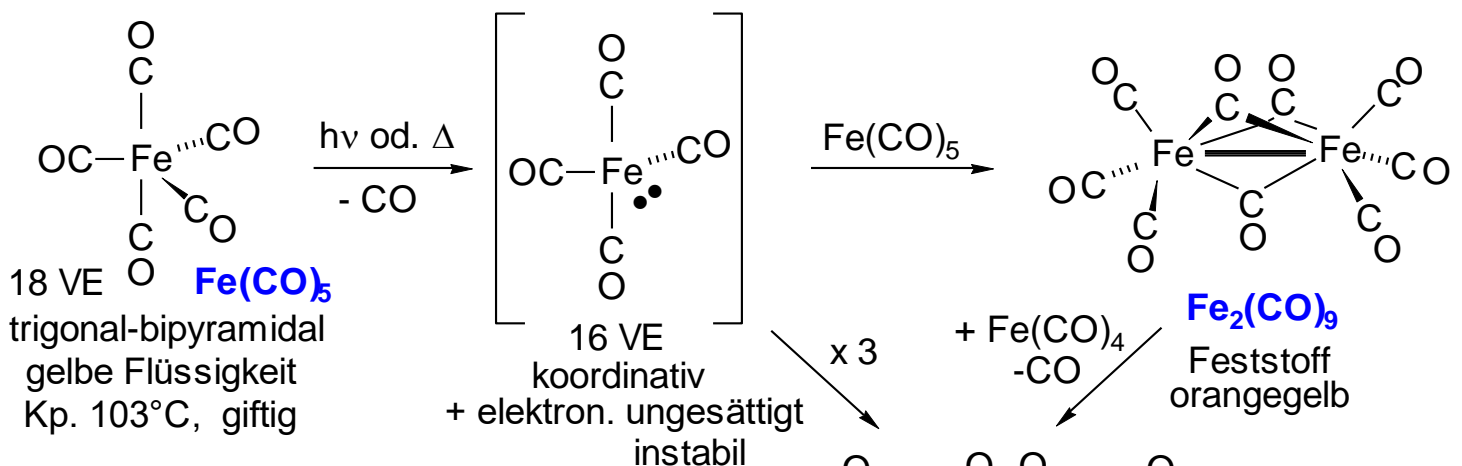


Superbatterie, Nachfolgemodell für Alkali-Mn-Zelle:
(M = Ba, 2 K)



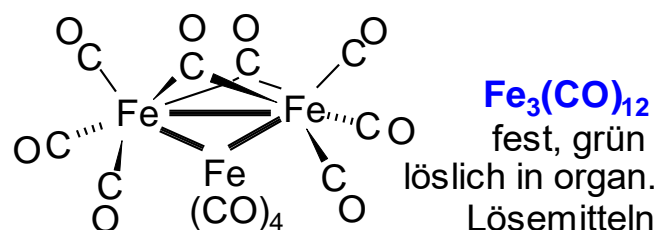
Niedervalente Eisen-Carbonyle von Bedeutung

Eisenpentacarbonyl, -eneacarbonyl, -dodecacarbonyl

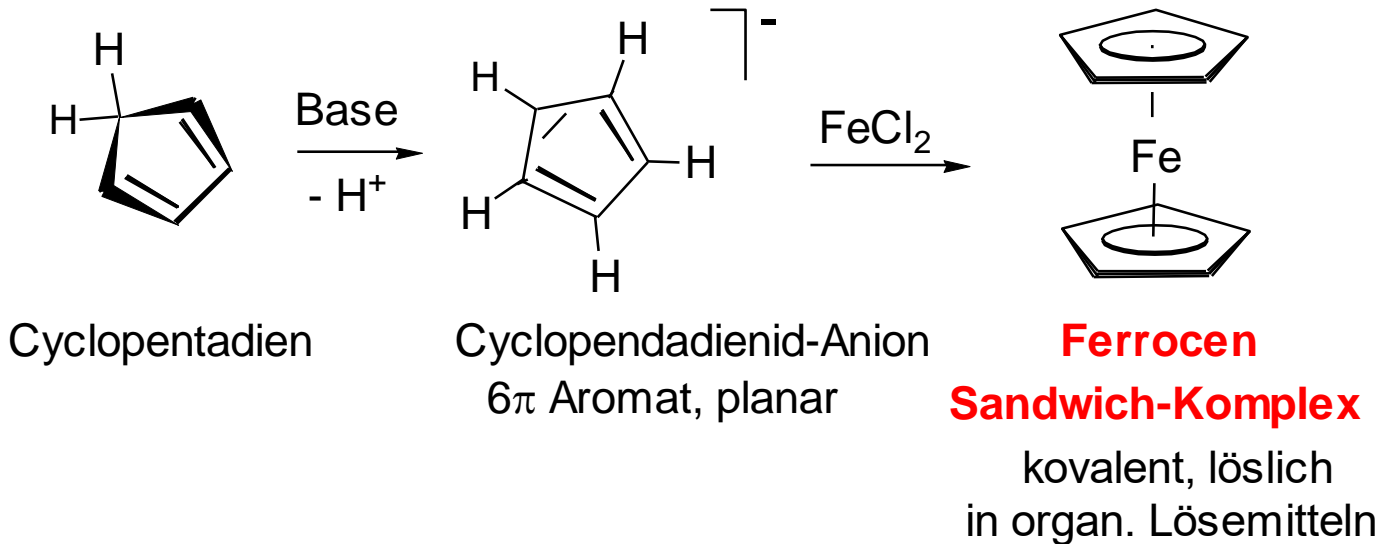


Carbonyl-Metall-Cluster

- 3 oder mehr Metallatome sind über kovalente M-M Bindungen verknüpft
- entstehen durch Aggregation ungesättigter Komplexfragmente bei Ligandmangel



Ferrocen: wichtigste metallorganische Verbindung des Eisens (OX formal zw. Fe^{+2} u. Fe^0)



Mehr dazu in Modul AC-3

Überblick Platinmetalle:

Fe	Co	Ni	Eisengruppe, Metalle RT-ferromagnet.
Ru	Rh	Pd	leichte Platinmetalle 4d
Os	Ir	Pt	schwere Platinmetalle 5d

Ru Rh Pd $\downarrow \rightarrow$ zunehmende Standardpotentiale
 Os Ir Pt Pt(2+) oxidierender als Ru(2+)
 Ru ist das unedelste, Pt das edelste der Platinmetalle

Ru Rh Pd $\downarrow \leftarrow$ höchste Oxidationszahlen (Stabilität)
 Os Ir Pt Os erreicht +8, Pd dagegen nur max. +4

Ru Rh Pd ↓ ← Zunahme von Dichte, Smp./ Sdp.
 Os Ir Pt Os höchste, Pd niedrigste Werte

Gewinnung der Platinmetalle teuer und kompliziert:

Vorkommen: vergesellschaftet in Cu-Ni-Erzen
 ca. 1g Platinmetalle / Tonne Erz

Platinmetalle reichern sich im Anodenschlamm bei der elektrolytischen Cu und Ni Reinigung an, bzw. als nicht flüchtiger Rückstand bei der Ni(CO)₄ Destillation (s.u.).

In Königswasser lösen sich Pt, Pd nicht aber Os, Ir, Rh
 Oxidation: flüchtige Tetroxide OsO₄ / RuO₄ abtrennbar

Verwendung: Katalysatoren (für Oxidationen, Hydrierungen, Abgasreinigung), Pt-Thermoelemente

Ruthenium Ru und Osmium Os Verbindungen

Trends:

Stabile Oxide in +4 und +8 (zunehmend kovalent)

RuO₄ (Smp. 25°C, Sdp. 100°C) extrem oxidierend

OsO₄ (Smp. 40°C, Sdp. 130°C) stark oxidierend

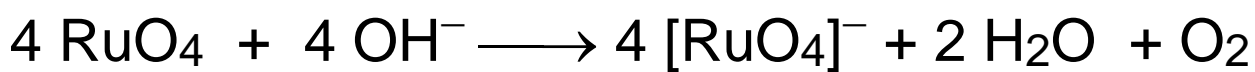
Verwendung von OsO₄ zum Anfärben von organ. (reduzierenden) Präparaten in der Mikroskopie → Schwarzfärbung durch Os-Metall (Vorsicht Augen !!)

Oxo-Anionen:

Ruthenat(VII) $[\text{RuO}_4]^-$

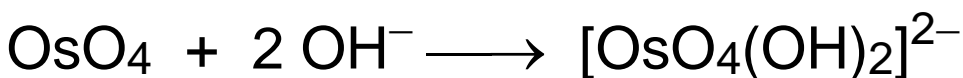
"Perruthenat" orange, tetraedrisch, Ähnlichkeit zu Permanganat, jedoch paramagnetisch, da d^1 -Ru(+7)

RuO_4 oxidiert OH^- zu O_2 :



OsO_4 reagiert dagegen in alkalischer wässriger Lösung unter KZ-Aufweitung:

Säure/Base Reaktion - keine Redoxreaktion!



Komplexverbindungen:

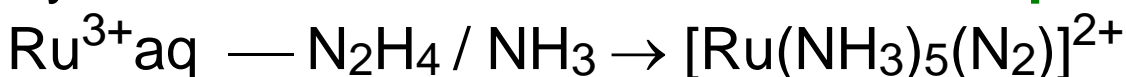
d^6 -Ru²⁺, d^6 -Os²⁺ typisch: oktaedrisch, t_{2g}^6 low-spin

Aquakomplex $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (ls) stärker reduzierend als $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (hs), $[\text{Os}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ instabil

Im Vergleich zum härteren Eisen (O-Lig. bevorzugt)

ausgeprägtere Ru,Os-Chemie mit N-Liganden:

Synthese des ersten **Distickstoff-Komplexes** (1965)

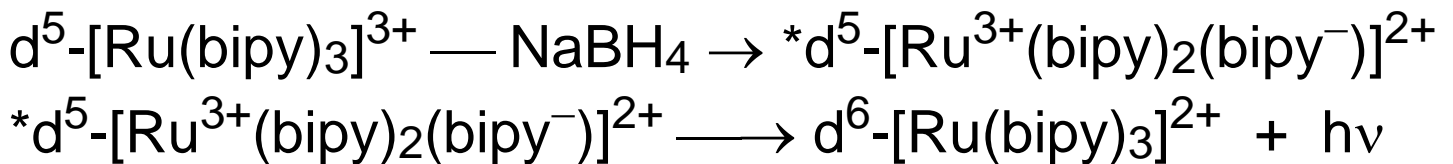


N_2 , CN^- , CO , NO^+ sind isoelektronische Liganden
 \longrightarrow zunehmender π^* -Rückbindungsfähigkeit

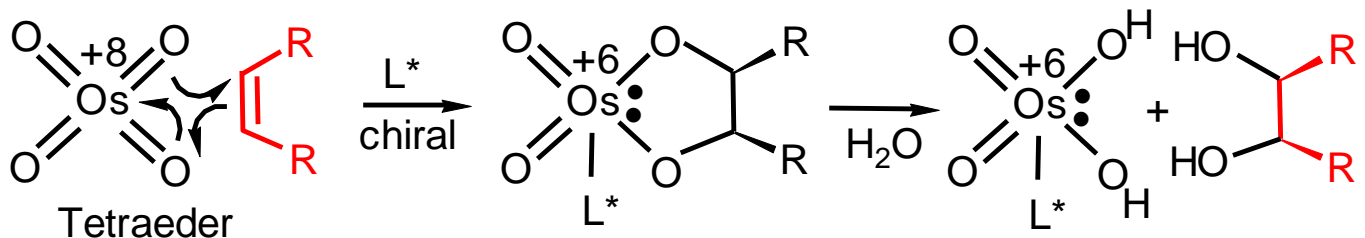
$d^5\text{-Ru}^{3+}$, $d^5\text{-Os}^{3+}$ oktaedrisch, t_{2g}^5 low-spin ($S = 1/2$)

Chemolumineszenz: EXP

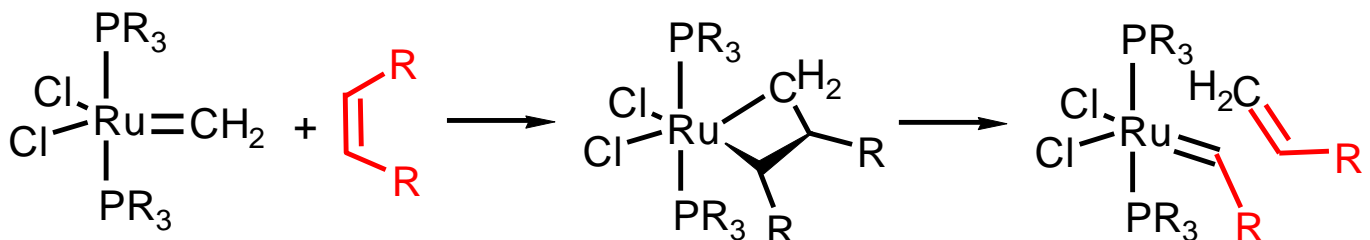
Strahlender Übergang aus einem elektron. angeregten Zustand*; Chemische Energie wird als Lichtquant abgestrahlt. $\text{bipy} = 2,2'\text{-Bipyridin Chelat}$



Ru und Os sind wichtige Katalysemetalle:



Nobelpreis: Sharpless asymmetrische Olefin-cis-Hydroxylierung



Nobelpreis: Grubbs Olefin-Metathese

18. Cobalttriade: Gruppe 9

Co, Rh, Ir

Elektronenkonfiguration: $ns^2 (n-1)d^7$ ($n \geq 4$)

Oxidationsstufen: typisch

Co	+2, +3
Rh	+1, +3
Ir	+1, +3, +4

niedrige Ox.stufen nur mit π -Akzeptorliganden (CO...)

hohe Ox.stufen nur mit π -Donatorliganden (F^- , O^{2-} )

- 0 d^9 $K_4[Co(CN)_4]$ (17 VE, tetraedr.), $Co_2(CO)_8$
 - +1 d^8 $H-Co(CO)_4$
 - +2 d^7 hs $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, d^7 hs $[CoCl_4]^{2-}$, ls $[Co(CN)_5]^{3-}$
 - +3 d^6 ls $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, d^6 ls $[Co(CN)_6]^{3-}$, hs $[CoF_3]$
 ls $[Co(H_2O)_6]^{3+}$, hs $[Co(H_2O)_3F_3]$, hs $[CoF_6]^{3+}$
- KZ 6 bis auf wenige Ausnahmen: hs Co^{2+} , ls Co^{3+}**

Vorkommen, Darstellung, Verwendung

Erz: Ni, Co, Cu- Arsenide und Sulfide $CoAsS$ etc.

↓ Rösten mit Na_2CO_3 und KNO_3

Ni, Co, Cu Oxide + Na,K -arsenat, -sulfat

↓ HCl

Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}

↓ $CaCl(OCl)$, $Ca(OH)_2$ fraktion. Fällung / Oxidation

Co_2O_3 (aq) Cobalt(III)oxid /-hydroxid

↓ Calcinieren (Erhitzen)

Co_3O_4 — Reduktion mit C oder Al → **Cobalt**

Cobalt-oxide:

CoO NaCl Struktur

Co_3O_4 Spinell $\text{Co}^{\text{II}}(\text{Co}^{\text{III}})_2\text{O}_4$ kdp von O, Co^{III} in OL

Co in vivo: Zentralatom in Vitamin B₁₂ Coenzym, Corrol-Ligand, auch ein Tetrapyrrol
nur 3 mg/Mensch, aber essentiell

Verwendung:

Legierungen (Permanentmagnete, Hartstähle)

Cobaltspinelle (Keramiklasuren)

Thenard-Blau CoAl_2O_4

Rinnman-Grün ZnCo_2O_4

Li_xCoO_2 Elektrode in Li-Akkus (Aufnahme von $\text{Li}^+ + \text{e}^-$)

Der Ligand am Cobalt bestimmt

Stabilität der Oxidationsstufe und Redoxpotential:

A: Im **schwachen** Ligandenfeld ist Co^{3+} besonders **oxidierend**

B: Im **starken** Ligandenfeld ist Co^{2+} besonders **reduzierend**

Beispiele:

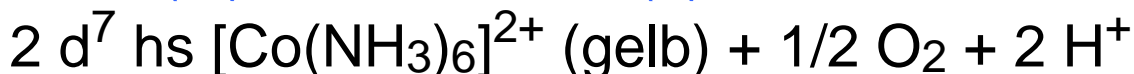
Zu A: In Festkörpern und hydratisierten Salzen (Aquakomplexen) ist **Co(II) stabiler als Co(III):**

$2 d^6 \text{ Is } [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \text{ — Zers. — } \rightarrow$

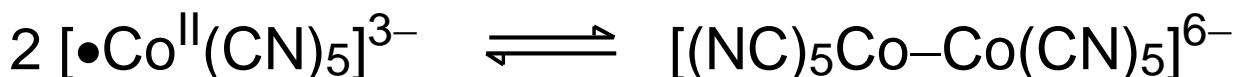
$2 d^7 \text{ hs } [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 1/2 \text{ O}_2 + 2 \text{ H}^+$

CoF₃ Fluorierungsmittel, oxidiert Wasser zu O₂ !

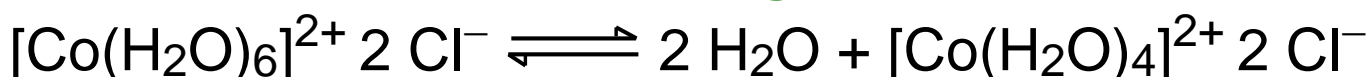
Zu B: In Komplexverbindungen mit stärkeren Liganden ist **Co(III) stabiler als Co(II)**:



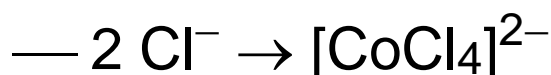
Der reduzierende, koordinativ + elektronisch ungesättigte 17 VE Komplex (d⁷ ls, S = 1/2) bildet unter Spinpaarung ein 34 VE Dimer (S = 0) mit Co^{II}-Co^{II} Bindung (jedes Co erreicht somit 18VE):



EXP: Geheimtinte / Feuchtigkeitsindikator



rosa oktaedrisch 35°C → blau tetraedrisch



Rhodium Rh und Iridium Ir Verbindungen

Trends: beständigste Oxidationsstufen:

d⁸ Rh¹⁺, Ir¹⁺ quadr. planar m. π-Akzeptorlig. CO, PR₃

d⁶ Rh³⁺, Ir³⁺ oktaedr. ls mit klassischen Liganden
(reinen El.-paar-σ-Donoren)

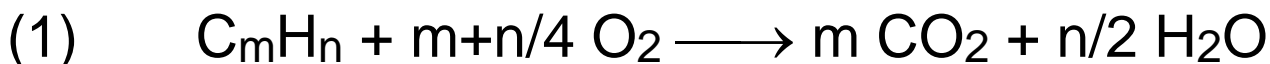
d⁵ Ir⁴⁺ oktaedr. ls paramagnetisch [IrCl₆]²⁻

Verwendung:

Rh: Autoabgaskatalysatoren (heterogen, auch Pd, Pt)
 Hydrierungskatalysatoren für Olefine (homogen)
 Hydroformylierungskatalysatoren für Olefine

3-Wege-Katalysator: "Green Chemistry"

Al_2O_3 Träger mit 2 Gramm Rh, Pd, Pt feinvert.



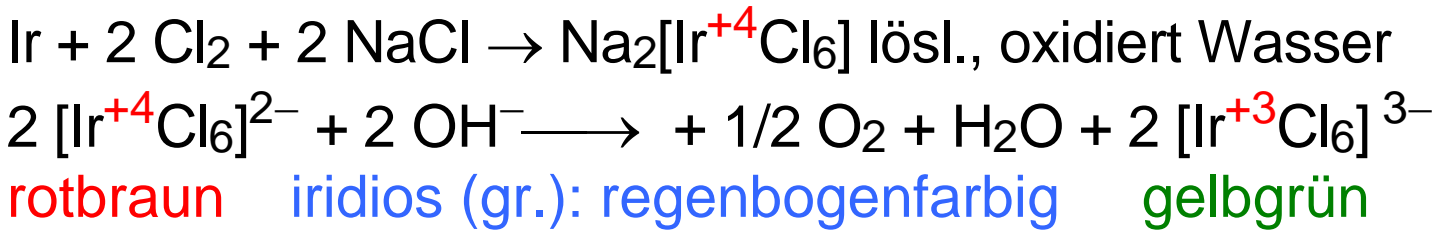
Genial: λ -Sonde im Abgasstrom misst und regelt Luftmenge (λ), damit unter O_2 - mageren Bedingungen noch genügend CO für die NO Reduktion übrig bleibt.

Ir: chirurgische Instrumente

Unterschiede zur Cobaltchemie:

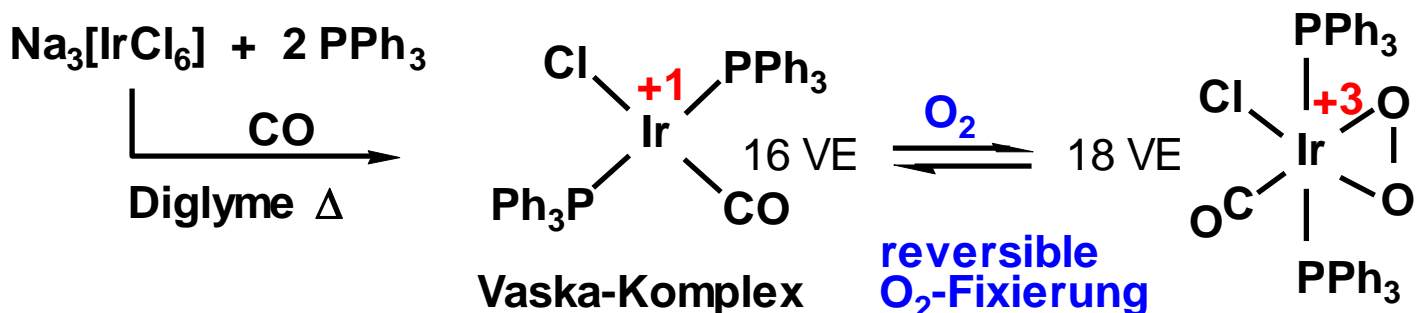
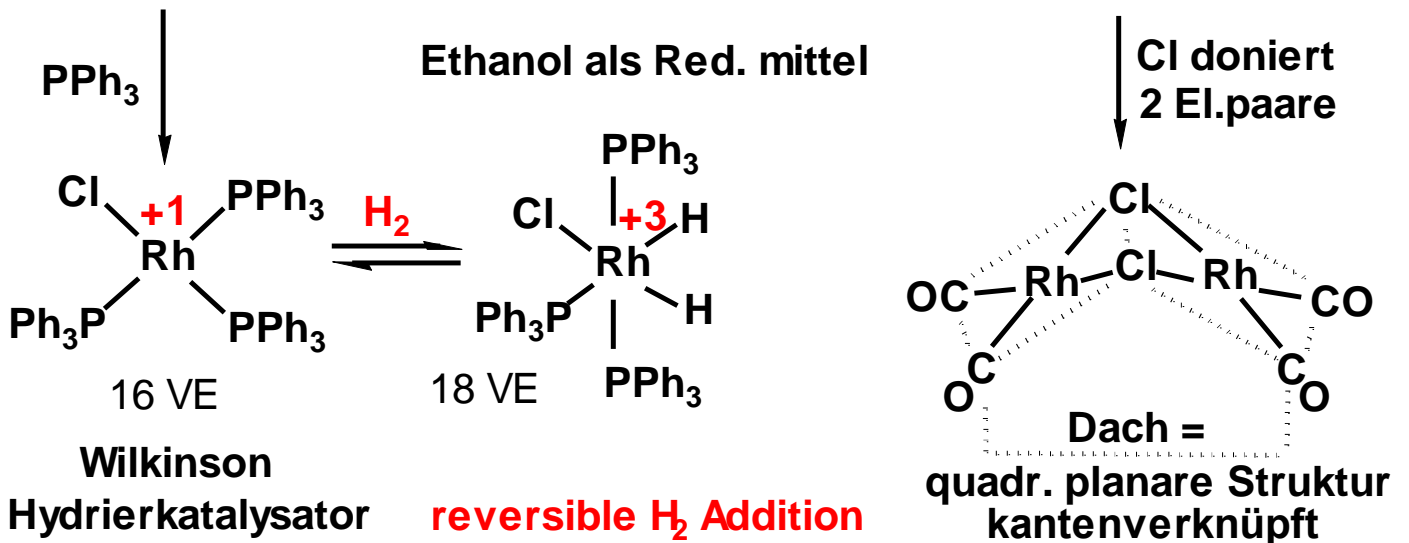
- Die Edelmetalle lösen sich nicht in Mineralsäuren, sondern müssen mit Chlor aufgeschlossen werden.
- Die Metalle Rh, Ir lassen sich im Gegensatz zu Co leicht durch Reduktion von $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ gewinnen.
- Die wasserfreien Rh-, Ir-Halogenide MCl_3 (Koordinationspolymere) lösen sich nicht spontan in Wasser
 $\text{Rh} + 3/2 \text{ Cl}_2 \rightarrow \text{RhCl}_3 \text{ — } 3 \text{ NaCl} \rightarrow \text{Na}_3[\text{Rh}^{+3}\text{Cl}_6]$ lösl.
 $\text{— OH}^- \rightarrow \text{Rh}_2\text{O}_3 \text{ aq — HCl} \rightarrow [\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ löslich

Iridium wird unter ähnl. Bedingungen nach +4 oxidiert:



VIPs der metallorganischen Komplexe:

- $d^8\text{-M}^{+1}$ Verbind. quadrat. planar, ls, diamagn., 16VE
- leichter Wechsel von 16 / 18 VE im Zuge der oxidativen Addition von $\text{H}_2 / \text{O}_2 \rightarrow$ Katalysatoren



19. Nickeltriade: Gruppe 10 Ni, Pd, Pt

Elektronenkonfiguration: $ns^2 (n-1)d^8$ ($n \geq 4$)

Oxidationsstufen:

Ni	0, +2, +3 (JT)
Pd	0, +2, +4
Pt	0, +2, +4, +6

- 0** d^{10} $K_4[Ni(CN)_4]$, $Ni(CO)_4$, kein $[Pd(CO)_4]$, da schlechtere π -Rückbindung, aber $Pd(PR_3)_4$
- +2** d^8 tetraedr. paramagn. $[(Ph_3P)_2NiCl_2]$, $[NiCl_4]^{2-}$ vgl. vgl.
 quadr. planar diamagn.: $[(Et_3P)_2NiCl_2]$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$,
 typisch für d^8 Pd^{II} , Pt^{II} 16VE $[PtCl_4]^{2-}$,
 Zeise-Salz: Ethen verdrängt Cl^- : $[Pt(C_2H_4)Cl_3]^-$
- quadr.-pyramidal diamagn. $[Ni(CN)_5]^{3-}$
- oktaedr. $[Ni(dmgh)_2(H_2O)_2]^{2+}$ (Diacetylgyoxim)
 $[Ni(en)_3]^{2+}$ (20VE), oktaedr. selten für Pd^{II} , Pt^{II}
- +3** d^7 Ni_2S_3 , $NiO(OH)$,
 Pd^{III} / Pt^{III} unbekannt, immer gemischtvalent $M^{II/IV}$
- +4** $[MCl_6]^{2-}$ ($M = Pd, Pt$), aber nur $PtCl_4$, PtO_2 stabil

d^6 Pt(IV) Verb. i.d.R. oktaedr., diamag. 18VE

+6 PtF_6 starkes Oxidationsmittel, oxidiert Xe und O_2

Ni Vorkommen, Darstellung, Verwendung

$n \text{NiS} + \text{Cu}_2\text{S}$ Erz: "Kupfer-Nickel-Kies" u.a.

↓ Rösten bei 1100°C an Luft

$n \text{NiO} + \text{Cu}_2\text{O}$ — Red. C \rightarrow Cu-Ni (30/70%) Monelmetall

↓ Red. mit Wassergas (CO / H_2)

Ni + Cu

↓ $80^\circ\text{C} / +4 \text{CO}$

Ni(CO) $_4$ Dest. Sdp. 43°C / Abtrennung von Cu

↓ $180^\circ\text{C} / -4 \text{CO}$

Ni Mond-Verfahren (0.75 MJato)

Alternative: elektrolytische Raffination

Elektrolyse: Cu / Ni - Opferanode (+), 99.9% Ni-Kathode (-), Elektrolyt verd. H_2SO_4 . Unedleres Ni wird an der Anode oxidiert zu Ni^{2+} und wandert zur Kathode, wo es abgeschieden wird; edleres Cu (mit Pd, Pt) sinkt als metallischer Anodenschlamm ab.

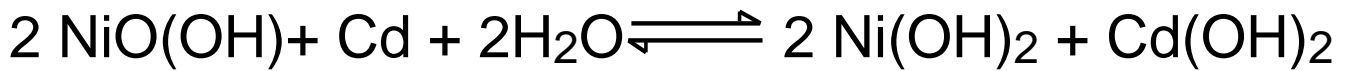
in vivo: Methanogene Bakterien enthalten Ni im aktiven Zentrum eines Enzyms, das CO_2 zu CH_4 reduziert (Sumpfgas, anaerobe Bedingungen).

Verwendung:

Legierungen Apparatebau (Edelstahl Fe-Ni-Cr,

Monelmetall Cu-Ni, Neusilber Cu-Zn-Ni),

Hydrierkatalysatoren, **Ni-Cd- und Ni-MH-Akku:**



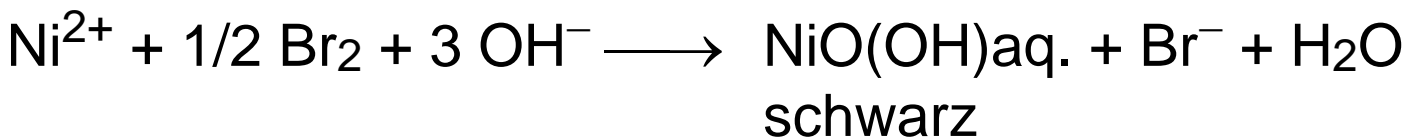
Ni²⁺ besitzt in Wasser

einfache Redoxchemie (Ni²⁺ dominiert)

komplizierte Strukturchemie (versch. KZ / Polyeder)

interessante Magnetochemie (Gl.gew.dia/paramagn.)

Oxidation von Ni²⁺ bevorzugt im Basischen

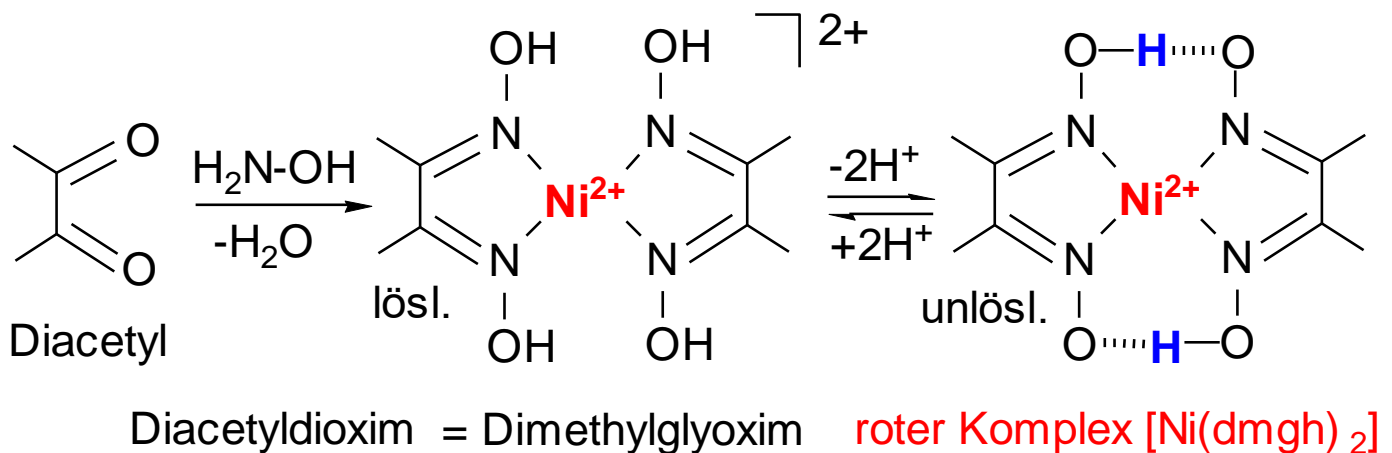


NiS (lösl. in HCl) — altern an Luft / H₂O → Ni(OH)S

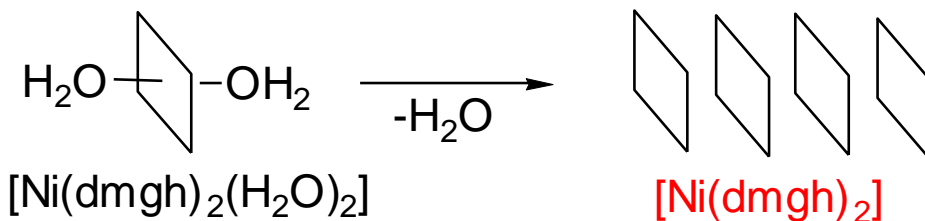
— + H₂S → Ni₂S₃ (unlöslich in HCl)

Ni²⁺ fällt nicht (oder doch ?) in der H₂S Gruppe

Interessante Gleichgewichtsreaktionen, Nachweis:



Niederschlag: Assoziation zu quadrat. planarem Stapelverband

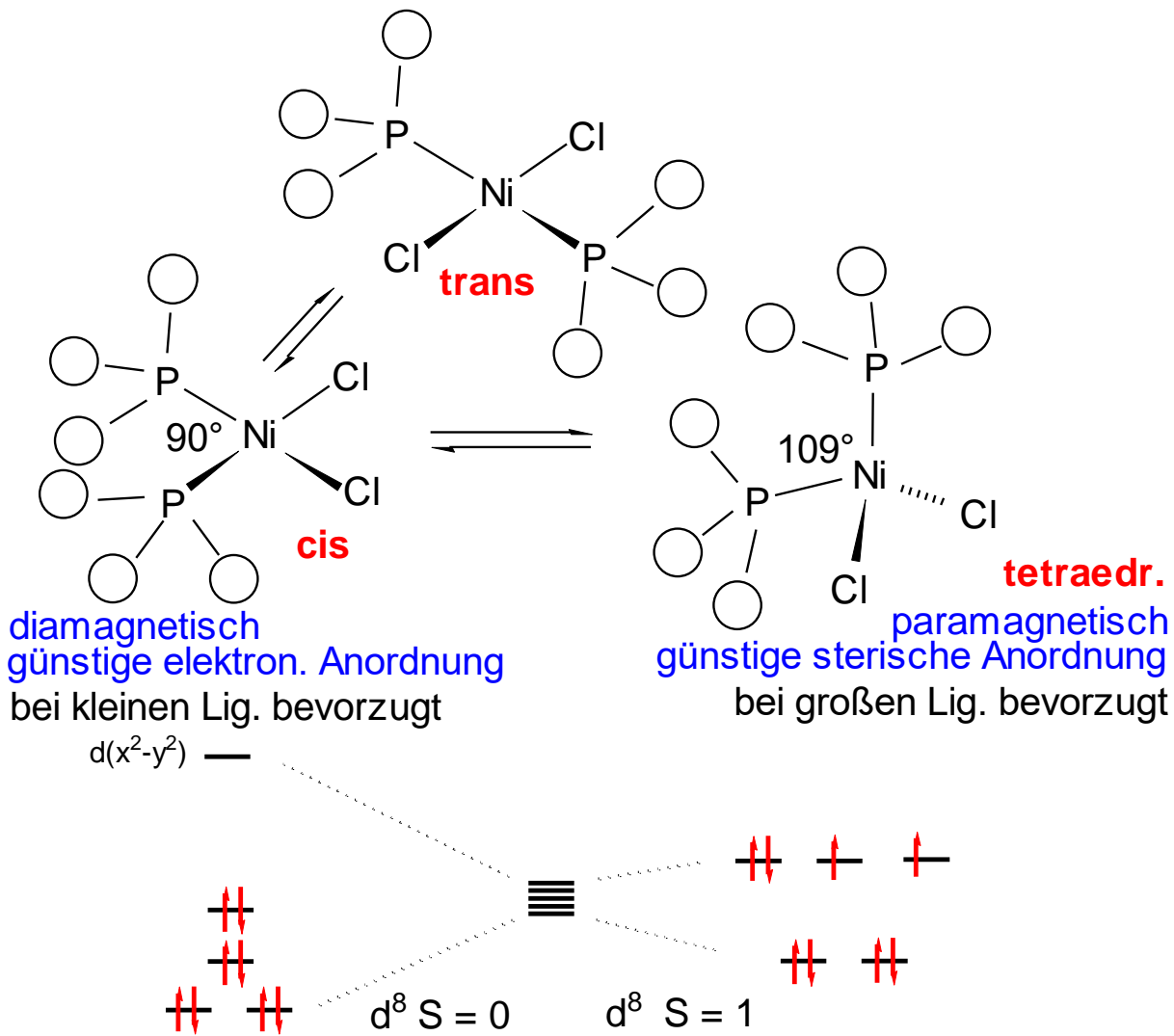


Magnetisches Verhalten:

Einige Ni(II)-Komplexe befolgen nicht das **CURIE-WEISS - Gesetz**: Die paramagnetische Suszeptibilität χ_{para} ($\propto \chi_i$) paramagnetischer Verbindungen ist umgekehrt proportional zur Temperatur T ; dabei kann die paramagn. Curie-Temperatur Θ ($\propto \Theta$) einen positiven oder negativen Wert annehmen.

$$\chi_{para} = \text{Curie-Konstante } C / (T - \Theta)$$

Anormales magnetisches Verhalten als Folge eines thermischen Gleichgewichtes zwischen tetraedrischer und quadr.-planarer Koordinationsform.



Koordinationsgleichgewichte (EXP):

Proton H^+ und Lewis-Säure M^{n+} sind immer Konkurrenten um die Gunst des Ligand-Elektronenpaares.

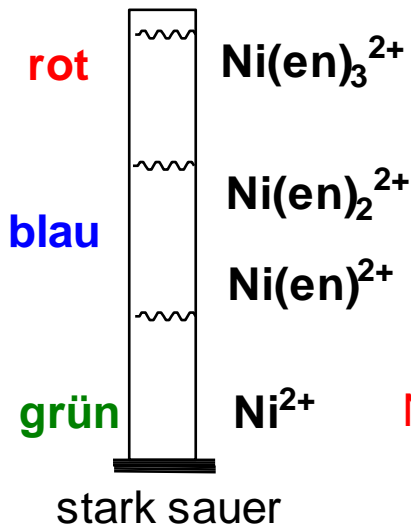
Gute Donoren haben häufig auch eine hohe Protonenaffinität / Basizität, aber nicht immer korreliert

Donorfähigkeit (vs M^{n+}) mit **Basizität (vs H^+)**. Beispiel weich-weich Paare: Ni^{2+} bevorzugen SH^- vor OH^- .

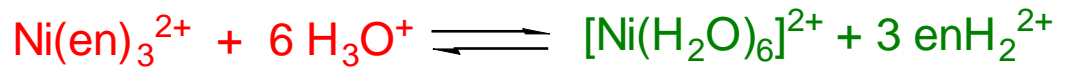
neutral - schw. sauer

stärkeres Lig.feld, Absorpt. v. Grün-Blau

en = 1,2-ethyldiamin



Im sauren Medium wird Ethyldiamin (en) vermehrt protoniert und damit koordinationsunfähig:

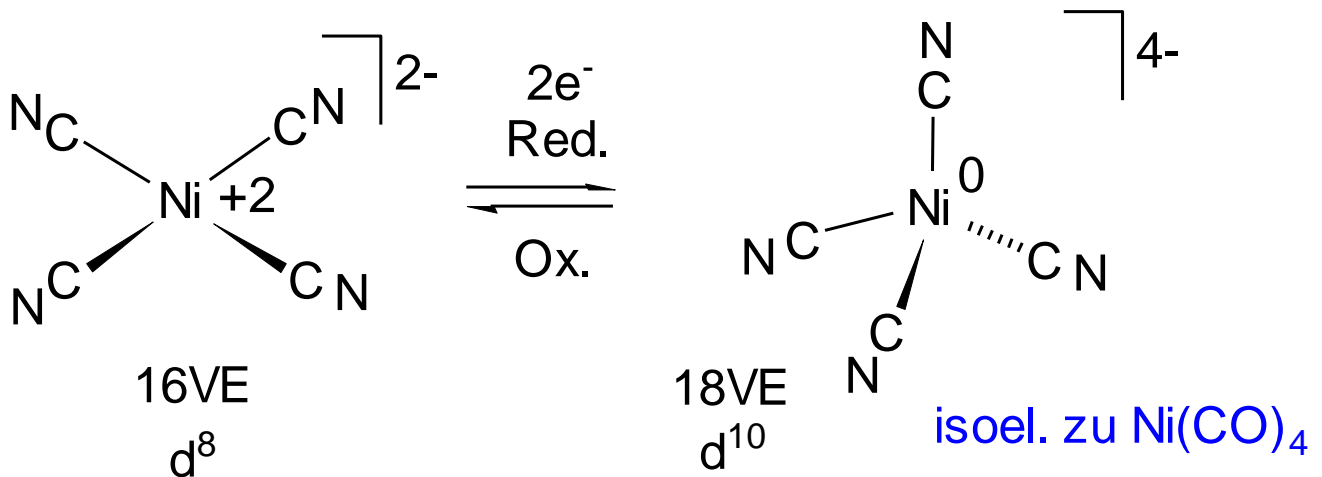


schwaches Lig.feld, Absorpt. von Rot

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	grün	Absorption:	rot
↓			
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	tiefblau		↓ LF-Stärke
↓			
$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	rot		↓ nimmt
↓			
$[\text{Ni}(\text{dmgH})_2]$	rotorange		↓ zu
↓			
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	gelb		blau-violett

Redoxgleichgewicht und Struktur:

Ni(0) immer tetraedrisch, da für d^{10}
keine LF-Stabilisierungsenergie



Palladium Pd und Platin Pt Verbindungen

Trends:

$\text{Pd}^{\text{II/IV}}$ Komplexe weniger stabil als die von $\text{Pt}^{\text{II/IV}}$

$\text{Pt}^{\text{II/IV}}$ Komplexe sind kinetisch träge (hohe Barrieren des Ligandenaustausches \rightarrow Verw. Cis-Platin)
weicher Charakter \rightarrow bevorzugt Amine, Halogene, CN^- , PR_3 Liganden, weniger O-Liganden

Reaktionen:

PtCl_2 (wasserunlösliches Koord.polymer, kovalent)



$[\text{PtCl}_4]^{2-}$ (wasserlösl.) $\xrightarrow{-2 \text{NH}_3}$ ***cis-* $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$**
"Cis-Platin"

Cytostaticum (Antitumormittel)

Pt^{2+} koordiniert an DNA-Basenpaare

Auflösen von Pt / Pd in Königswasser:

eine Chlorometallsäure: Hexachloroplatinsäure

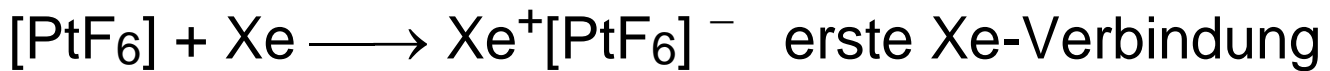


(od. HCl / Cl₂)

Δ ↓ Cl₂ Atmosphäre

PtCl₄ (rotbraun)

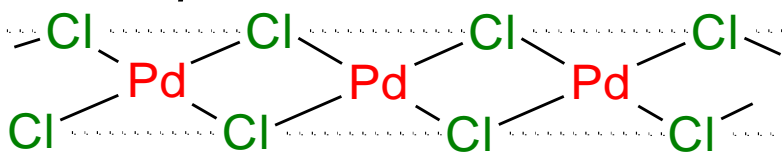
Das stärkste Oxidationsmittel neben Fluor:



Strukturmotive:

... alles im Zeichen quadr.-planarer Anordnungen

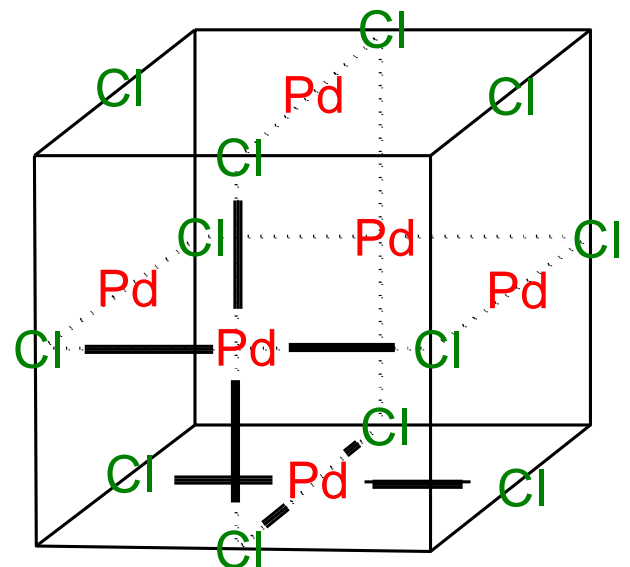
α- und β- Modifikationen von PdCl₂



α-PdCl₂: kantenverknüpfte Quadrate

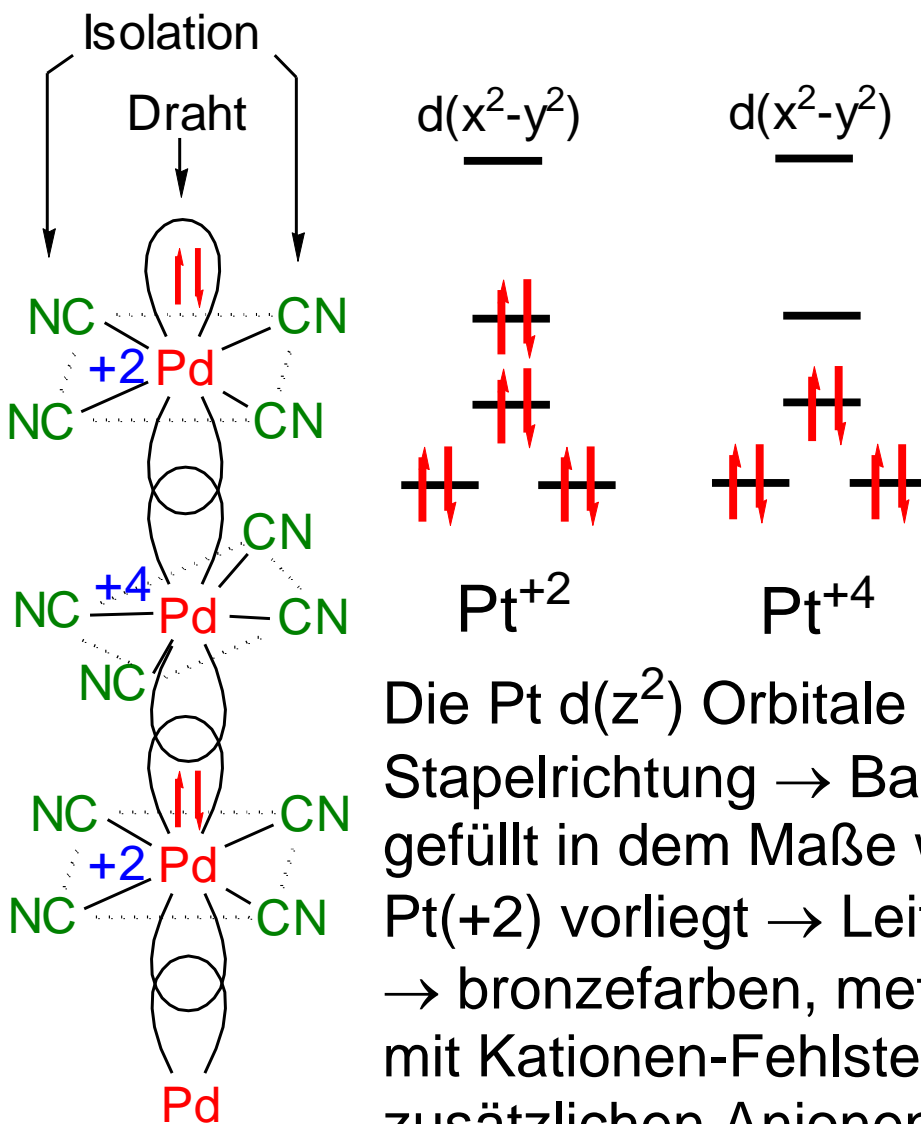
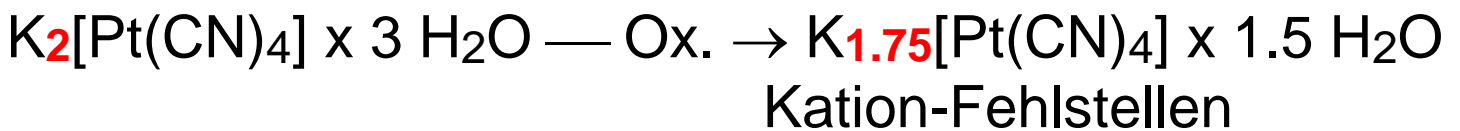
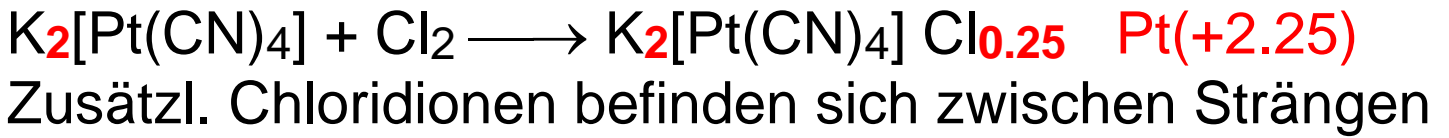
(vgl. Gegensatz BeCl₂)

β-PdCl₂: molekulare Pd₆Cl₁₂ Cluster
(keine Elementarzelle !)



Eindimensionale metallische Leiter

Krogman-Salze mit Kolumnarstruktur entstehen bei der partiellen Oxidation von $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$, z.B. mit Chlor:



Die Pt $d(z^2)$ Orbitale überlappen in Stapelrichtung \rightarrow Band unvollständig gefüllt in dem Maße wie $\text{Pt}(+4)$ neben $\text{Pt}(+2)$ vorliegt \rightarrow Leitungsband \rightarrow bronzefarben, metall. Leiter dotiert mit Kationen-Fehlstellen, alternativ zusätzlichen Anionen und $\text{Pt}(+4)$.

20. Kupfertriade: Gruppe 11

Cu, Ag, Au Münzmetalle

füher: "1. Nebengruppe"

Elektronenkonfiguration: $ns^1 (n-1)d^{10}$ ($n \geq 4$)

Oxidationsstufen: stabilste rot unterstrichen

Cu +1, +2 (JT), +3

Ag +1, +2, +3

Au +1, – , +3 (d^8 , quadr.pl.), +5

Analogien 1. Hauptgruppe vs 1. Nebengruppe

treten, wenn überhaupt, nur für d^{10} -M(+1) auf:

Wegen inerter geschlossener d^{10} Schale treten ÜM-Eigenschaften zurück und Ligandenfeldeffekte nicht auf.

Vergleich K ($3d^0 4s^1$) vs Cu ($3d^{10} 4s^1$) offenbart jedoch:

1) Wegen der schlechteren Abschirmungseigenschaften der d-Orbitale ist der Ionenradius von Cu^+ viel geringer als der von K^+ , daher ist das Ionenpotential höher und die Cu (Ag, Au) Verbindungen eher kovalent denn ionisch.

2) CuX (Cl, Br, I) kristallisieren im Zinkblende-Typ KZ 4:4, nicht im NaCl- oder CsCl-Typ.

3) CuX (Cl, Br, I) schwerlöslich und schwer hydratisierbar, da kovalentes Gitter (vgl. ZnS).

4) Die 1. IE ist höher bei Cu (edler) als bei K, doch die 2. IE und 3. IE sind viel niedriger, daher sind für Cu, Ag und Au auch höhere Ox.stufen möglich als bei K.

Vorkommen, Gewinnung, Verwendung der Metalle

Cu : Ag : Au = 1000 : 20 : 1

Kupfer: In sulfidischen Erzen: CuFeS_2 Kupferkies;
 Cu_2S Kupferglanz oder in oxidischen Erzen:
 Cu_2O Cuprit; $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ Malachit (Patina-Cu-Dach)

Anreicherung von CuS durch selektives Rösten des FeS in Gegenwart von SiO_2 bei 1400°C :

$\text{CuFeS}_2 + 3/2 \text{O}_2 + \text{SiO}_2 \longrightarrow \text{CuS}\downarrow + \text{SO}_2 + \text{FeSiO}_3$
 \longrightarrow leichte Schlacke als Schaum durch Flotation abgetrennt.

1. Röstreaktionsprozess mit CuS / Cu_2S :

$2 \text{Cu}_2\text{S} + 3 \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{Cu}_2\text{O} + 2 \text{SO}_2$ exotherm

$\text{Cu}_2\text{S} + 2 \text{Cu}_2\text{O} \longrightarrow 6 \text{Cu} + \text{SO}_2$ endotherm

$3 \text{Cu}_2\text{S} + 3 \text{O}_2 \longrightarrow 6 \text{Cu} + 3 \text{SO}_2$ $\Delta H_R = -620 \text{ kJ/ mol}$

2. Auslaugen (Leaching) des Erzes unter

Luftzutritt mit $\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{CuSO}_4$

3. Biomining, Impfen des Erzes mit Mikroorganismen, die unlösl. Cu-Sulfid mit Luft zu lösl. Sulfat oxidieren

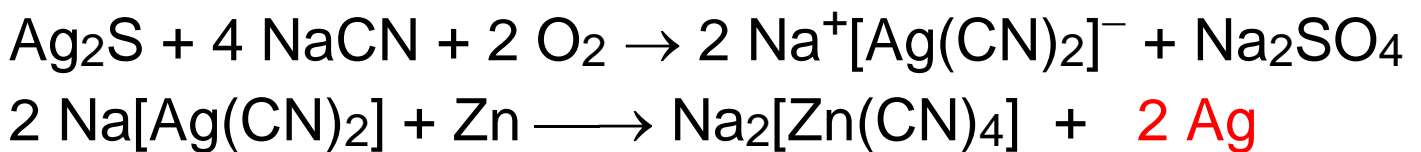
und diese Reaktion als Energiequelle nutzen.



Reinigung durch **elektrolytische Raffination**: Elektrolyse mit Rohkupfer-Anode / Reinstkupfer-Kathode (diese Methode ist **anwendbar auf Ni, Cu, Ag, Au**).

Silber: gediegen und als Sulfid-Begleitmineral im Bleiglanz PbS (s.u.) und Kupferkies;
Ag₂S Silberglanz; AgCl Hornsilber

Cyanidlaugerei, Lösen von Ag₂S od. Ag:



Silberextraktion aus flüssigem Blei durch flüssiges

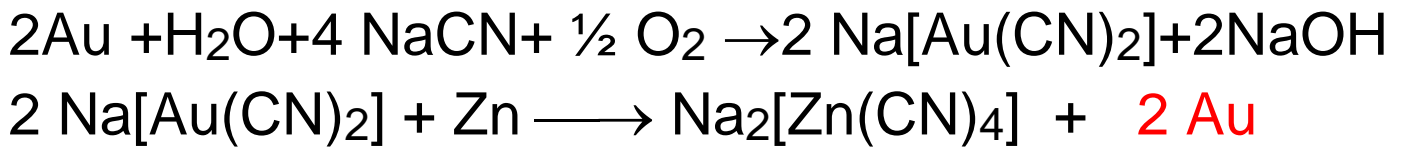
Zink: Zink löst sich kaum in Blei (2 flüssige Phasen).

Silber löst sich 300 Mal besser in Zink als in Blei → Ag wird mit 1% flüssigem Zink extrahiert. Der erkaltete Zinkschaum (Ag-Zn-Legierung) wird isoliert, Zn abdestilliert, anhaftendes Pb zu PbO (fl.) oxidiert und abgetrennt → Rohsilber (95%) bleibt zurück.

Reinigung durch elektrolytische Raffination.

Gold: gediegen

Cyanidlaugerei: nassvermahlendes Au(Ag)-Erz wird gut belüftet mit Natriumcyanid-Lösung behandelt; das lösliche Dicyano-aurat (argentat) wird mit Zn reduziert.



Cyanid aus $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ z.T. wieder zurückgewonnen.

Luftoxidation der elementaren Edelmetalle durch

Verschiebung der Redoxpotentiale via Komplexbildung



Red.mittel gegenüber O_2 ($E^0 = +0.90 \text{ V}$)

Cyanid macht Ag / Au unedler. Da $\text{Ag}^+ / \text{Au}^+$ zu einem extrem stabilen Komplex abgefangen wird und daher die Aktivität von $\text{M}^+(\text{aq.})$ quasi gegen Null strebt, verschiebt sich das Potential nach Nernst-Gleichung.

Goldwäsche: 1. **Anreicherung** des Goldstaubes durch Flotation (Teller / Wasser). 2. **Extraktion** des Golds mit Quecksilber als Amalgam \longrightarrow Verdampfen von Hg.

Verwendung der Metalle:

Nach $\text{Fe} > \text{Al}$ ist **Cu drittwichtigstes Gebrauchsmetall:** hohe elektr. und therm. Leitfähigkeit, gute Korrosionsbeständigkeit \rightarrow Leiter, Kontakte, Legierungen:

Messing:	Cu-Zn (20-80) → feinmechanische Teile
Bronze:	Cu-Sn (20) → Kunst, Glockenguss
Monel:	Cu-Ni (70) → Apparatebau
Konstantan:	Cu-Ni (40) → Thermoelement
Neusilber:	Cu-Ni-Zn — versilbert → Alpaka

Ag, Au sind edler, Blattgold stabil gegen Luft und H₂O, aber zu weich als Werkstoff; etwas härtere Schmuck-Legierungen:

Rotgold: Au-Cu

Weißgold: Au-Ag (Ni, Cu)

1000er Gold hat 24 Karat (100%)

750er Gold hat 18 Karat (75% Au-Anteil)

Chemie des Kupfers:

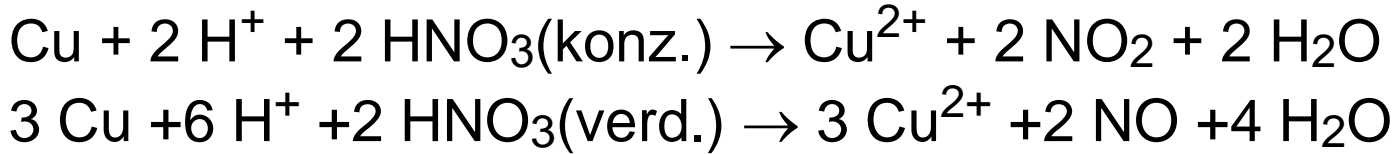
s¹d¹⁰-Cu⁰: Verbindungen unbekannt, da π-Rückbindungen an CO schwach wegen d¹⁰;
→ „Cu₂(CO)₆“ unbekannt

d¹⁰-Cu^I: linear [CuCl₂]⁻, [Cu(CN)]_x, [Cu(SCN)]_x
tetraedrisch [Cu(CN)₄]³⁻ d¹⁰: alle farblos

d⁹-Cu^{II}: tetraedrisch [CuCl₄]²⁻
quadrat.-planar [Cu(NH₃)₄]²⁺
oktaedr. JT-verzerrt [Cu(H₂O)₆]²⁺, [CuCl₂]_x
blau-grün

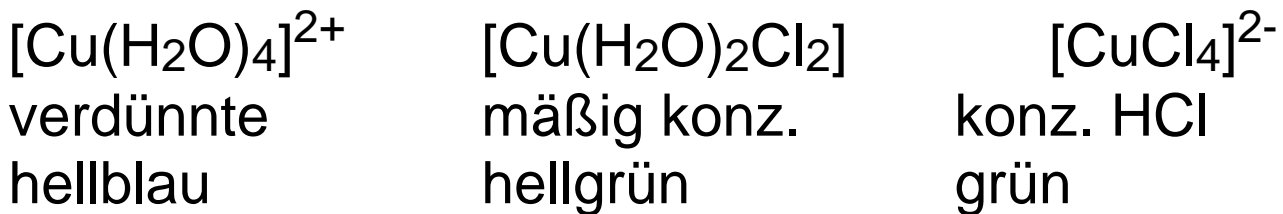
d⁸-Cu^{III}: quadrat.-planar 16 VE Cs[CuF₄], Na[CuO₂]

Cu ist edler als H₂ → keine Auflösung in HCl,
aber Oxidation durch ox. Sre. HNO₃:



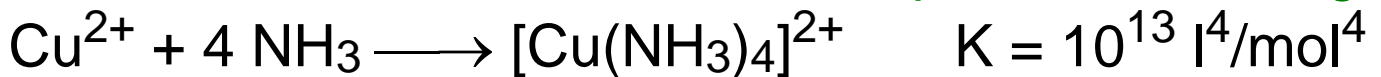
Besonderheit: Cu²⁺ in wässriger Lösung stabil als

[Cu(H₂O)₄]²⁺. Komplexe Ionen am Beispiel CuCl₂:

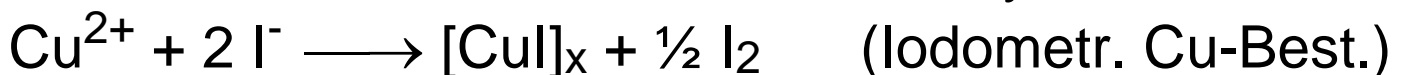


Cu²⁺ häufig quadr. planar wegen **hoher JT-Stab.energie**

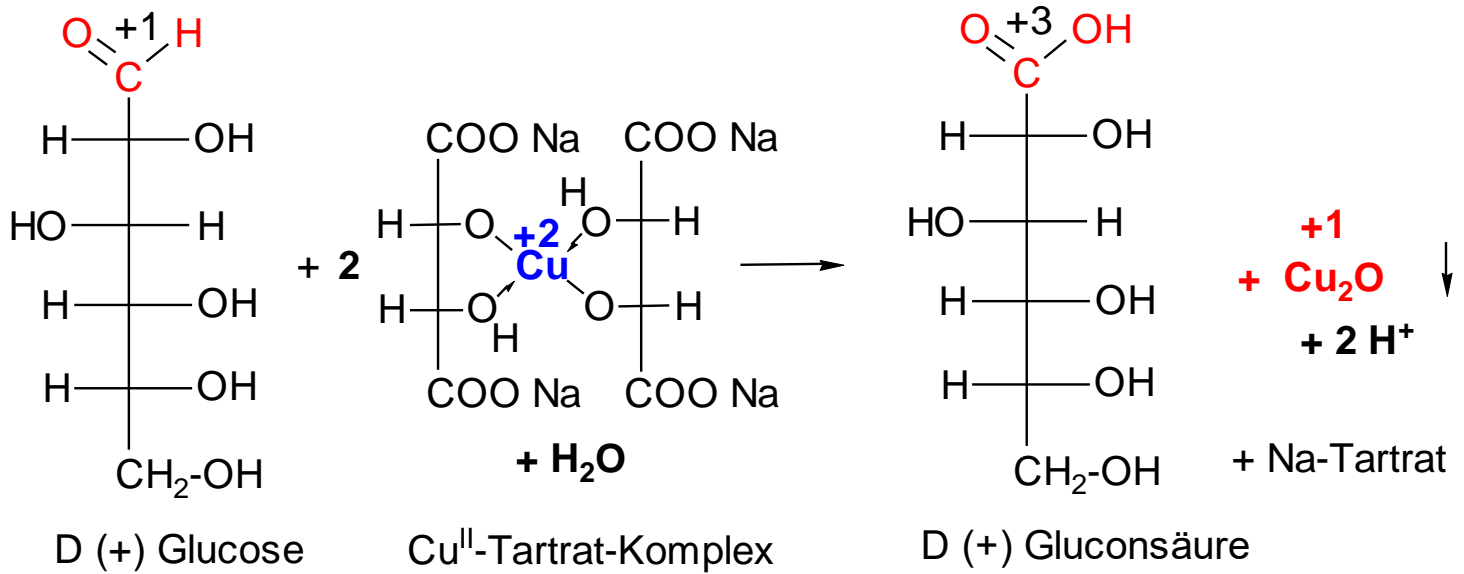
Nachweis: **blauer Tetrammin-Komplex - Entfärbung**



Cu²⁺ oxidiert weiche Anionen Iodid, Sulfid, Cyanid,
Thiocyanat:



EXP: Cu²⁺ oxidiert reduzierende Zucker (Aldosen) im
Basischen (Fehling-Probe: Roter Nd. von Cu₂O):



Tartrat-Chelat verhindert Ausfällung von $\text{Cu}(\text{OH})_2$

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ ist amphoter: tiefblaues Cuprat(II)

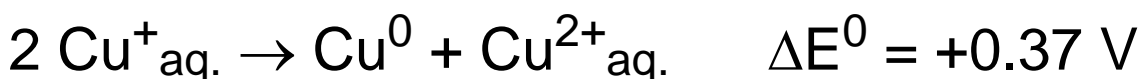


Trend:

Ti^{2+}	V^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
r^{2+} 90	88	74	72	72	74
basisch			amphoter			
nur Aqua-kationen			auch Oxo(hydroxo)metallate(II)			

Cu^+ nur in Festkörpern, in wasserunlöslichen Salzen mit geringem Löslichkeitsprod. (geringer Cu^+_{aq} Konz.) oder in stabilen Komplexen existent.

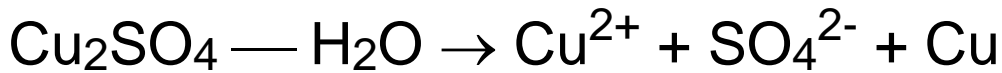
Hydratisiertes Cu^+_{aq} disproportioniert in H_2O :



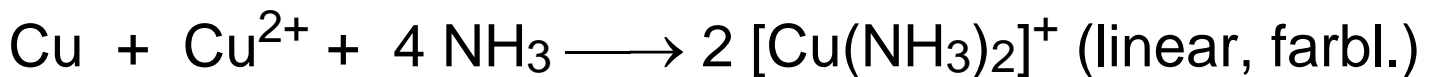
$$K = [\text{Cu}^{2+}] / [\text{Cu}^+]^2 = 10^6 \text{ l/mol}$$

nota bene: $-\Delta G^0 = n F \Delta E^0 = RT \ln K$

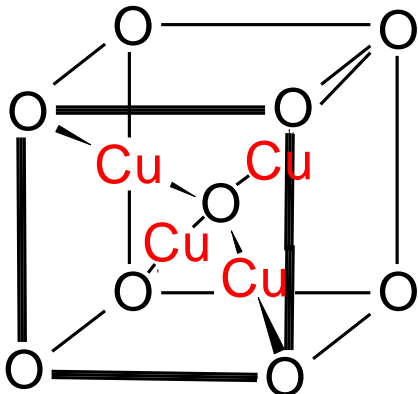
Disproportionierung bei harten Liganden:



Aber auch **Komproportionierung** bei Stabilisierung durch Komplexbildung:



Strukturtyp Cuprit Cu_2O :



KZ 2:4 (linear-tetraedr.)

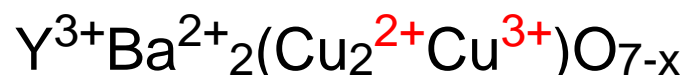
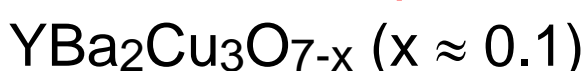
kub.-innenzentr. Anionengitter

Cu auf den Tetraederachsen

z.B. Cu_2O , Ag_2O invers zu SiO_2

Höhervalente / gemischtvalente Oxocuprate:

1,2,3-Hochtemperatur-Supraleiter:



Sprungtemperatur 93 K (höher als flüssiger Stickstoff 77 K), darunter sinkt der elektr. Widerstand sprunghaft auf Null; Perowskit-Defektstruktur.

Chemie des Silbers:

$s^1d^{10}\text{-Ag}^0$: unbekannt

$d^{10}\text{-Ag}^I$: linear $[\text{AgCl}_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{CN})]_x$, $[\text{Ag}(\text{SCN})]_x$
 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ d^{10} : alle farblos
 Ag_2O braun-schwarz (LMCT)

$d^9\text{-Ag}^{II}$: AgF_2 starkes Fluorierungsmittel, $[\text{Ag py}_4]^{2+}$

$d^8\text{-Ag}^{III}$: $\text{AgO} = \text{Ag}^I[\text{Ag}^{III}\text{O}_2]$, $\text{Ag}^{III}_2\text{O}_3$, $\text{K}[\text{AgF}_4]$

Halogenide schwerlöslich:

$L(\text{AgCl}) = 10^{-10}$, $L(\text{AgBr}) = 10^{-13}$, $L(\text{AgI}) = 10^{-16} \text{ mol}^2/\text{l}^2$

AgF hingegen löslich (ionisch, Anion-Hydratation)

AgOH bzw. Ag_2O mäßig löslich, basisch, ionisch.

Ag_2O (edel) — $T > 180^\circ\text{C} \rightarrow \text{Ag} + 1/2 \text{O}_2$ ($\Delta S > 0$)

Abnahme des L_p und der Komplex-diss.konstante \rightarrow

$\text{AgCl} \xrightarrow{\text{NH}_3} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \xrightarrow{\text{Br}^-} \text{AgBr} \xrightarrow{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \xrightarrow{}$

$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} \xrightarrow{\text{I}^-} \text{AgI} \xrightarrow{\text{CN}^-} [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$

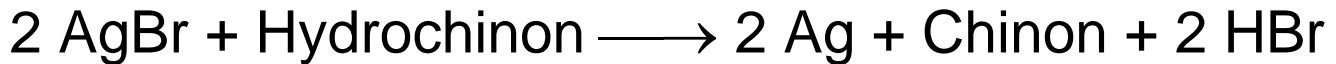
$\xrightarrow{\text{S}^{2-}} \text{Ag}_2\text{S}$

Photographischer Prozess (Daguerre 1840):

Belichtung:



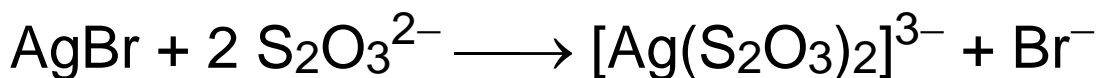
Entwicklung des latenten Bildes:



Ag^+ Reduktion wird selektiv an bereits vorhandenen Ag-Keimen katalysiert \longrightarrow Verstärkung des Negativs.

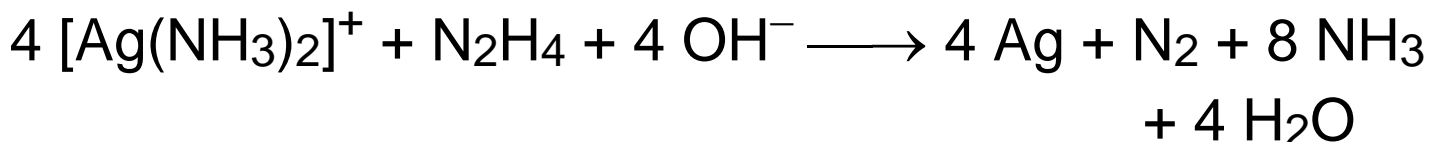
Fixieren des sichtbaren Negativs mit Fixiersalz:

Überschüssiges AgBr durch Komplexbildung entfernt; ambidenten Thiosulfat koord. über S (Ag-Thiophilie)



Belichtung durch Negativ und Wiederholung des Prozesses auf Photopapier führt zu **Photopositiv**.

Versilberung (Spiegel) chemisch auf Nichtleiter Glas:



andere Reduktionsmittel: K,Na-Tartrat, H_3PO_3 etc.

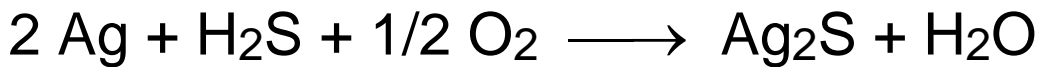
Tollens-Reagenz $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$: red. Zucker Glucose \longrightarrow Gluconsäure s.o.

Versilberung galvanisch auf Leiter Cu, Ni etc.



Großes Reservoir an Silber bei geringer Konz. an Ag^+_{aq} führt zu schönem, gleichmäßigen Spiegel (zu versilbernder Gegenstand als Kathode). Problem: Cyanid-haltige Abwässer (Entgiftung mit H_2O_2).

Silber-Anlauffarbe Schwarz:



Strukturchemie:

Ag^+ bevorzugt lineare Koordination: Zunehmende s,p-Separierung führt zur ds-Hybridisierung mit $d(z^2)$.

selbst mit Ethylendiamin Chelatligand "en" bildet Ag^+ Ketten mit linearer N-Ag-N Achse.

Ketten-Koordinationspolymere: $[\text{Ag}(\text{CN})]_x$, $[\text{Ag}(\text{SCN})]_x$



Chemie des Golds:

Au^0 und Au^{II} unbekannt, bei d^9 - Au^{2+} wäre Besetzung des $d(x^2-y^2)$ Orb. im Vgl. zu Cu^{2+} ungünstig

d^{10} - Au^{I} : linear $[\text{AuCl}_2]^-$, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Au}(\text{SCN})]_x$

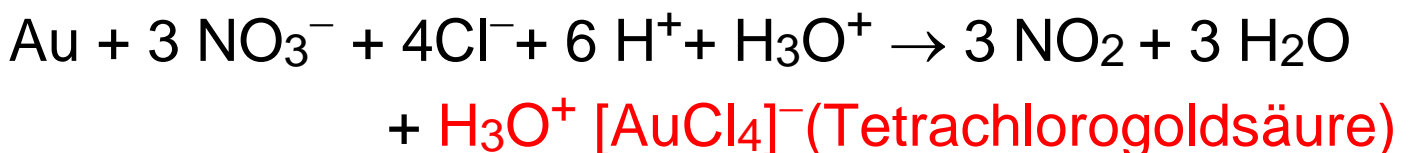
$[\text{Au}(\text{PR}_3)_2]^+$ d^{10} : alle farblos

Disprop.: $3 \text{Au}^+_{\text{aq}} \longrightarrow 2 \text{Au} \downarrow + \text{Au}^{3+}$

d^8 -Au^{III}: $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$, $[(\text{AuCl}_3)_2]$, $[\text{AuCl}_4]^-$, Au_2O_3

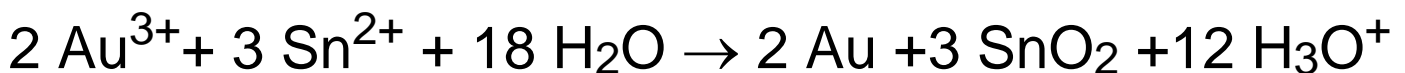
Au^+_{aq} und $\text{Au}^{3+}_{\text{aq}}$ oxidieren Wasser und H_2O_2 zu O_2 unter Bildung von Au , daher keine Chemie der reinen Aqua-Komplexe bekannt, wohl aber Chemie von Komplexen anderer Liganden in wässriger Lösung: z.B. Cyanidlaugerei, galvan. Vergoldung (analog Ag).

Scheidewasser (konz. HNO_3) scheidet Silber von Gold, **Königswasser** löst auch Gold:



$2 \text{Au} + 3 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Au}_2\text{Cl}_6$ (rot, LMCT, d^8 , planar, 2 μ -Cl)
vgl. Gegensatz zu $\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})$ tetraedrisch

Cassius'scher Goldpurpur (Goldrubinglas, Kirchenfenster) kolloidales Gold (= Nano-Goldcluster) auf SnO_2 adsorbiert:



21. Zinktriade Gruppe 12

Zn, Cd, Hg Führer: "2. Nebengruppe"

Elektronenkonfiguration: $ns^2 (n-1)d^{10}$ ($n \geq 4$)

Oxidationsstufen: Zn +2

Cd +2

Hg +1,+2

$M^0(CO)_3$ mangels π -Rückbdg.
unbekannt

Trends:

- Elemente unedler als die der Cu-Gruppe;
Hg etwa vergleichbar mit Ag (Schrägbeziehung)
- Redoxchemie wenig ausgeprägt
- d^{10} Elektronen besitzen keinen Valenzelektronencharakter \rightarrow nur s-Elektronen zur Metallbindung beigesteuert \rightarrow Niedrige Fp., Sdp., Subl.enthalpien.
- Analogie von Zn zur 2. HG Be,Mg ausgeprägter:
ähnliche Strukturen: MO, $M(OH)_2$, MS
Amphoterie und Ionenpotential ähnlich: $M(OH)_2$

Vorkommen:

Zinkspat $ZnCO_3$

überwiegend sulfidische Erze:

ZnS: 2 Modifikationen Zinkblende + Wurtzit (weiß)

CdS: Cadmiumblende (gelb), stets als Begleiter des Zn

HgS: Zinnober (rot)

El.konfig. $d^{10} M^{2+} \rightarrow$ Farbe kommt von LMCT

Zink in vivo in Enzymen (Biokatalysatoren):

Hydrolasen (Hydrolyse der Peptid- und Phosphorsäureester-Bindung), Carboanhydrase: Zerfall von Hydrogencarbonat zu CO_2 in der Lunge....).

Gewinnung der Metalle:

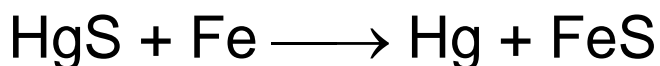
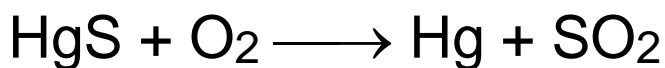
Rösten von ZnS und CdS bzw. Brennen von $\text{ZnCO}_3 \rightarrow \text{ZnO}$, CdO

↓ bei Reduktion mit C destillieren die Metalle ab
 Zn , Cd + CO **Jato: $\text{Fe} > \text{Al} > \text{Cu} > \text{Zn} > \dots$**

Zn auch durch $\text{Zn}^{2+}_{\text{aq}}$ -Elektrolyse (H_2 Überspannung)

Zn reduziert Cd^{2+} zu Cd (edler, flüchtiger), el. Raffinat.

HgS : Röstreaktionsverfahren oder Reduktion mit Fe :



Verwendung:

Zn und **Cd** an der Luft beständig; Schutzschicht aus Oxid oder basischem Carbonat \rightarrow Verzinken von Eisenteilen als Korrosionsschutz (hohe Überspannung von H_2 , Passivierung, Kratzer: Zn-Opferanode),

ZnO Photoleiter (s.u.) in Laserprintern; ZnO Katalysator.

CdS und **CdSe** als Gelbpigmente (giftig) u. Halbleiter, Ni-Cd-Akku,

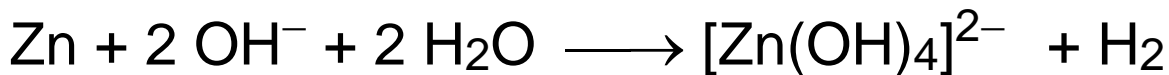
Hg (tendenziell megaout): Thermometer, Manometer, Amalgam-Verfahren, Zahnfüllungen,

Hg-Schalter, Hg-Diffusionspumpe.

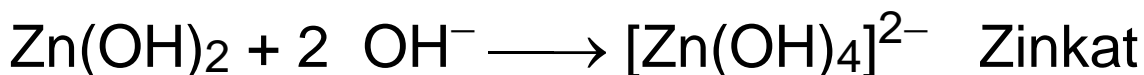
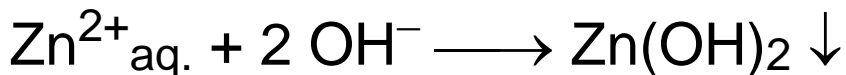
Chemie des Zinks und Cadmiums:

Ähnlichkeit auch zu Aluminium (und Be):

Zn unedler als H_2 , löslich in verdünnten Säuren und Basen; hochrein: Überspannung für H_2



$Zn(OH)_2$ amphoter, $Cd(OH)_2$ basischer, nicht amphoter:



ZnS und CdS schwerlöslich:



Struktur-Prototypen:

Zinkblende: **kubisch** dichteste Packung von S^{2-} ,
2n Tetraederlücken zur Hälfte mit Zn^{2+}
besetzt, KZ 4:4

Wurtzit: **hexagonal** dichteste Packung von S^{2-} ,
2n Tetraederlücken zur Hälfte mit Zn^{2+}
besetzt, KZ 4:4

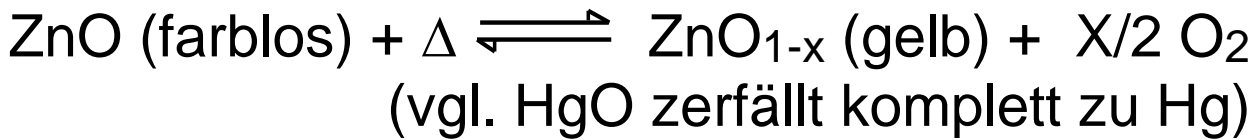
CdI_2 : **hexagonal** dichteste Packung von I^- ,

$CdCl_2$: **kubisch** dichteste Packung von Cl^- ,
n Oktaederlücken jeder zweiten Schicht

komplett mit Cd^{2+} besetzt, KZ 6:3

CdX_2 Schichtstrukturen, Spaltbarkeit

ZnO zeigt Thermochromie und Photoleitfähigkeit:



ZnO_{1-x} : n-Halbleiter mit Zn^0 auf Zwischengitterplätzen
 — $h\nu \rightarrow$ guter elektr. Leiter (Anw.: Xerographie)

Besondere Zn-Cd-Komplexchemie:

Zn^{II} - und Cd^{II} -Komplexe (farblos, unmagnetisch)
 besitzen **kleine Stabilitätskonstanten**, denn

Stabilisierung durch **LFSE entfällt (d^{10})** \longrightarrow allein die
 Größe der Liganden (**Sterik**) **entscheidet**, ob **Tetraeder**
 (nie quadr.-plan. Struk.) oder **Oktaeder** gebildet wird.

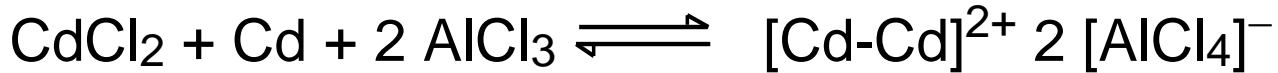
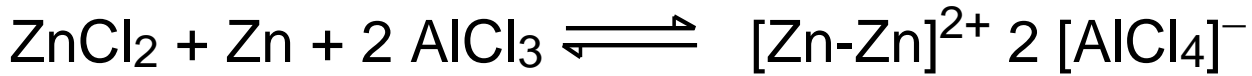
Beispiele: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ unbekannt,
 aber bekannt: $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$,
 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$



Cu-Cd-Trennung:

Maskierung von Cu durch Cyanid als stabiles $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_4]^{2-}$
 \rightarrow Fällung v. CdS aus instab. $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ $[\text{Cd}(\text{CN})_6]^{4-}$

Subvalente Zn(I)-, Cd(I)-Verbindungen nur zu geringem Anteil beobachtet in der Salzschnmelze:



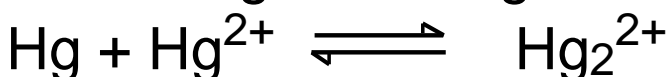
Disprop. in Wasser, Gegensatz zum stabilen $[\text{Hg-Hg}]^{2+}$

Chemie des Quecksilbers:

Alle löslichen Hg-Verbindungen und Hg-Dämpfe sind (wie auch Cd) giftig

Hg⁺: $d^{10}s^1$, in Verbindungen stets als $[\text{Hg-Hg}]^{2+}$, zwei s-Elektronen bilden kovalente Bindung, zunehmende s-p Orbitalseparierung → keine sp- sondern sd-Hybridisierung v. $d(z^2) + s$ Orb.

In wässriger Lösung Gleichgewicht:

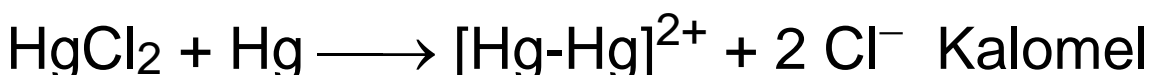


Hg₂²⁺-Verbindungen nur, wenn das Gleichgewicht nach rechts verschoben ist, durch

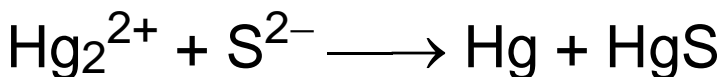
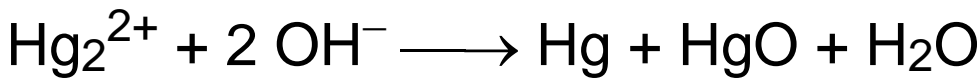
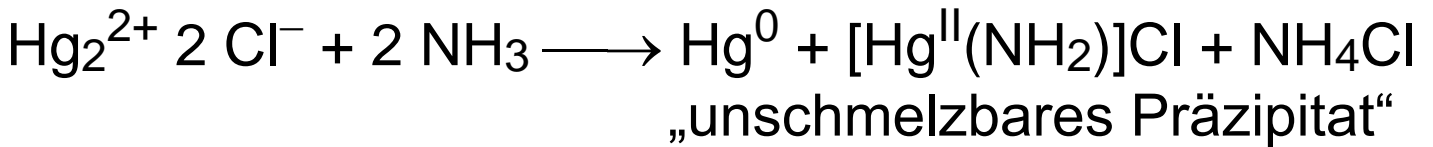
- geringe Löslichkeit der Hg₂²⁺-Verbindungen
- stabile Komplexe von Hg₂²⁺

Beispiel Komproportionierung:

Schwerlösliches, lichtempfindliches Hg₂Cl₂:

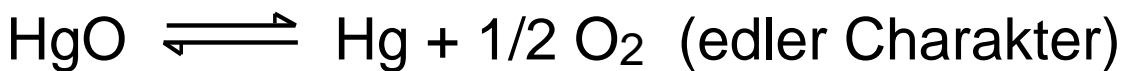


Beispiele Disproportionierung von Hg_2^{2+} :

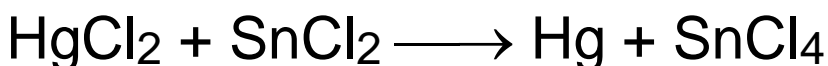


Typische Reaktionen von Hg^{2+} :

Hg^{2+} häufig KZ 2, lineare Koordination:



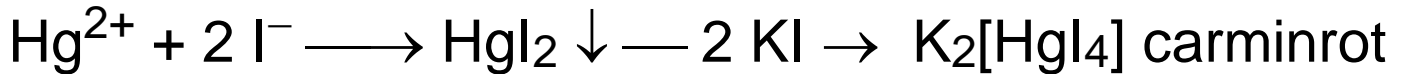
Historischer Versuch (Lavoisier) zur Massenerhaltung bei Chem. Reaktionen → Sturz der Phlogiston-Theorie (Phlogiston entweicht bei Verbrennung eines Stoffes)



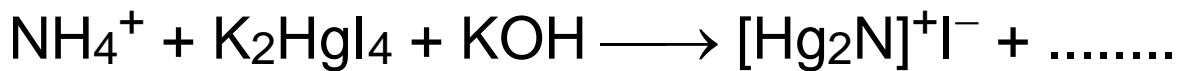
HgCl_2 („Sublimat“): Cl-Hg-Cl (g) aus Molekülgitter,

bildet als Lewis-Säure Chloromercurate $[\text{HgCl}_3]^-$, $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ ($d^{10} \rightarrow$ keine LF-Effekte \rightarrow sterisch günstigste trigonal-planare od. tetraedr. Anordnung)

Quantitativer NH_3 / NH_4^+ Nachweis im Trinkwasser:



Nesslers Reagenz: $\text{K}_2\text{HgI}_4 + \text{KOH}$

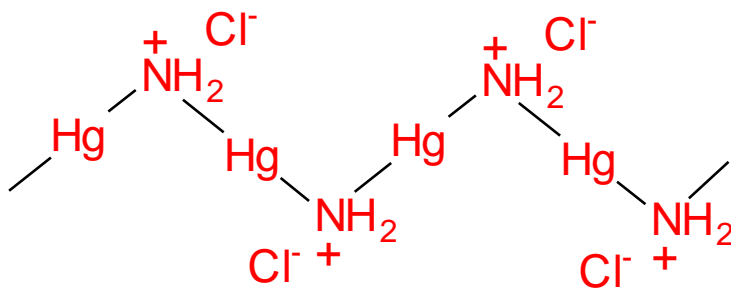
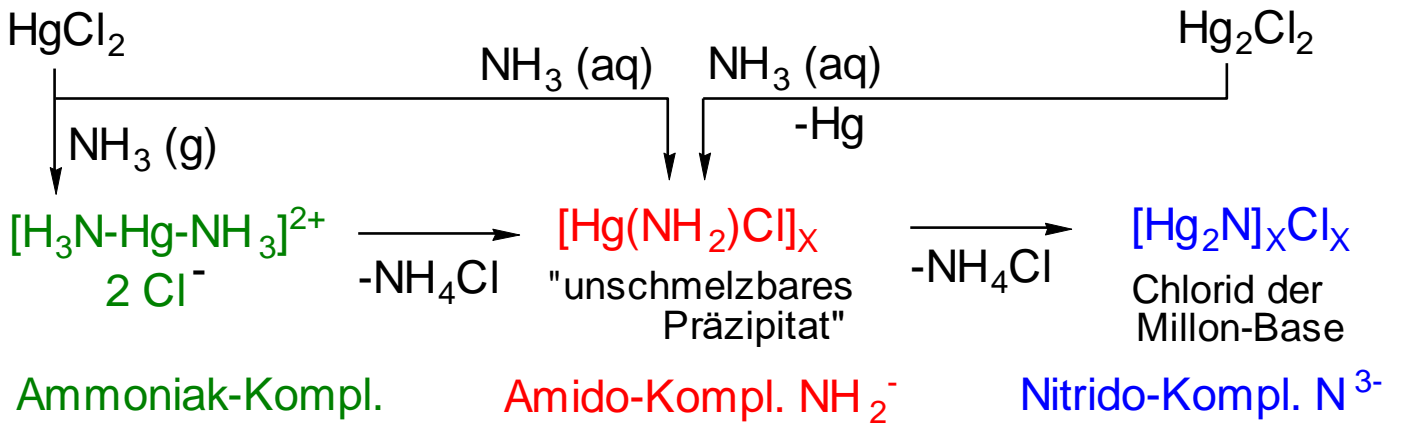


Iodid der **Millon-Base** = brauner Niederschlag

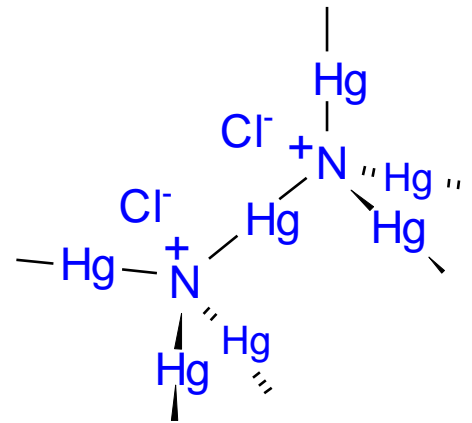
Reaktionen von Hg_2^{2+} und Hg^{2+} mit NH_3 (Aminen)

interessant und relevant für die Toxikologie von Hg-Verbindungen:

Betrachten wir $[\text{X-Hg}^{\text{II}}]^+$ als eine Art metallisches Proton, eine $\text{X-Hg}^{\text{II}}-\text{X}$ Einheit als Pseudo-Wasserstoffbrücke, so lassen sich die folgenden Kondensationsreaktionen als Poly-ammoniumion-Chemie beschreiben:



Struktur wie $[\text{HgO}]_x$
 6VE O ersetzt 6VE NH_2^+



Struktur wie SiO_2

Christobalit = Zinkblende Si ersetzt Zn, S
 Hier: N-Hg-N ersetzt Si-O-Si Hg_2N^+ ersetzt O_2Si

END of Elements (?)