

11. Einführung in die Koordinationschemie der Übergangsmetalle / Inneren Übergangsmetalle

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 \uparrow

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

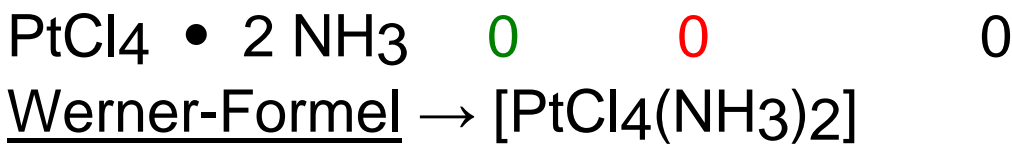
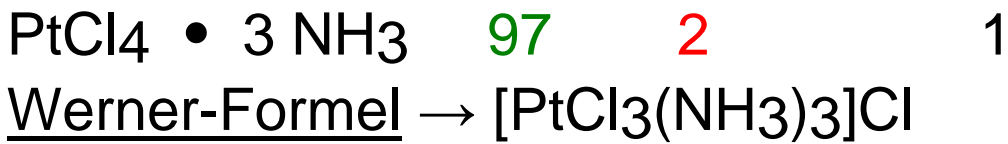
Alfred Werner's experimentelle Methodik:

1. Fällungsreaktionen mit Überschuss Ag^+ :

CoCl_3	• 6 NH_3	gelb	3 AgCl ↓	
CoCl_3	• 5 NH_3	purpur	2 AgCl ↓	
CoCl_3	• 4 NH_3	grün	1 AgCl ↓	(Isomer 1)
CoCl_3	• 4 NH_3	violett	1 AgCl ↓	(Isomer 2)
CoCl_3	• 3 NH_3	violett	— ↓	

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

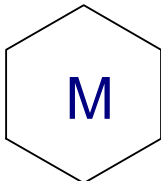
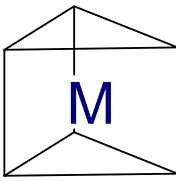
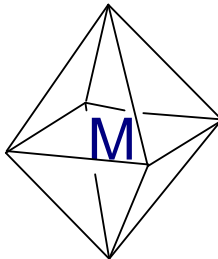
<u>empir. Formel</u>	<u>Λ_M</u>	<u>Σ Ionen</u>	<u>Chlorid (fällbar)</u>
$\text{PtCl}_4 \cdot 6 \text{NH}_3$	523	5	4
<u>Werner-Formel</u> →	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$		
$\text{PtCl}_4 \cdot 5 \text{NH}_3$	404	4	3
<u>Werner-Formel</u> →	$[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$		
$\text{PtCl}_4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



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+} , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$
K Z 3	trigonal planar seltener pyramidal	$[\text{Hgl}_3]^-$, $\text{Cr}(\text{NR}_2)_3$, $\text{Pt}(\text{PR}_3)_3$, $[\text{SnCl}_3]^-$ (nur bei Hauptgruppen gilt VSEPR Modell !)
K Z 4	tetraedrisch quadratisch- planar	d0 : $[\text{VO}_4]^{3-}$, $[\text{CrO}_4]^{2-}$, $[\text{MnO}_4]^-$, $[\text{OsO}_4]$, $[\text{VOCl}_3]$, $[\text{CrO}_2\text{Cl}_2]$, d10 : $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, $[\text{Hgl}_4]^{2-}$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ aber auch $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, $[\text{FeCl}_4]^-$, $[\text{MnCl}_4]^{2-}$, $[\text{VCl}_4]^-$, d8 : (Co^+) , Ni^{2+} , Rh^+ , Pd^{2+} , Ag^{3+} , Ir^+ , Pt^{2+} , Au^{3+} , $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ (Wilkinson-Kat.), $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (Vaska-Kompl.), $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{L}_2\text{PtCl}_2]$, $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$

K Z 5	Trigonal- bipyramidal tbp quadratisch- pyramidal qpy	d8: $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$, $[\text{Co}(\text{CNR})_5]^+$ (Isonitril CNR) $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ Vanadylacetylacetonat, $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
K Z 6	oktaedrisch Oktaeder	häufigstes Koord.polyeder, Cr^{3+} und Co^{3+} fast ausschließlich ! $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{m+}$, $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{m+}$, $[\text{M}(\text{CN})_6]^{m+}$, $[\text{M}(\text{CO})_6]$, , $[\text{CoF}_6]^-$, $[\text{AlF}_6]^-$, $[\text{Ca}(\text{EDTA})]^{2-}$.
K Z 7	pentagonal- bipyramidal	$[\text{UF}_7]^{2-}$, $[\text{ZrF}_7]^{3-}$, $[\text{TaF}_7]^{2-}$
K Z 8	Würfel (sehr selten) → Quadr. Antiprisma → Dodekaeder	$[\text{UF}_8]^{3-}$ und Fluorometallate der Seltenerdmetalle. $[\text{TaF}_8]^{3-}$, $[\text{ReF}_8]^{2-}$, $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$
K Z 9	Dreifach- überkapptes trigonales Prisma	$[\text{ReH}_9]^{2-}$, $[\text{Nd}(\text{OH}_2)_9]^{3+}$.

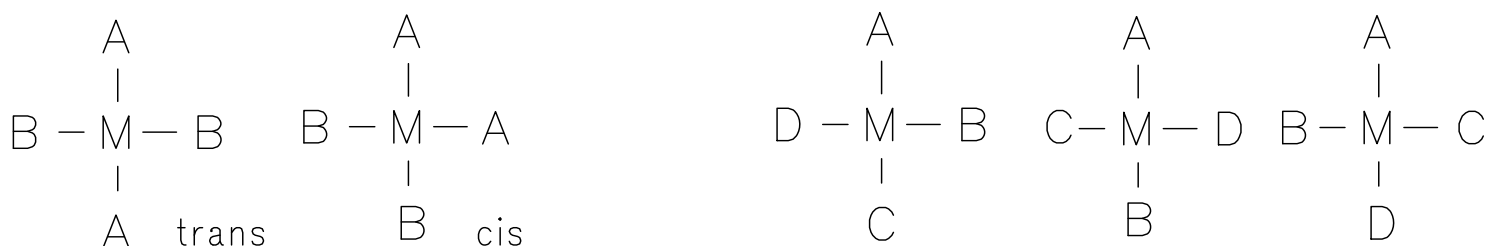
2. Geometrische Isomerie (Stereoisomere):

KZ 4, quadratisch planar:

MA₂B₂ 2 Isomere

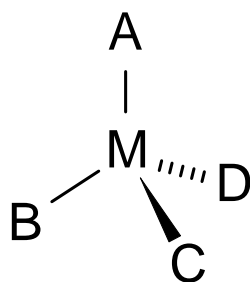
MA₂BC 2 Isomere

MABCD 3 Isomere



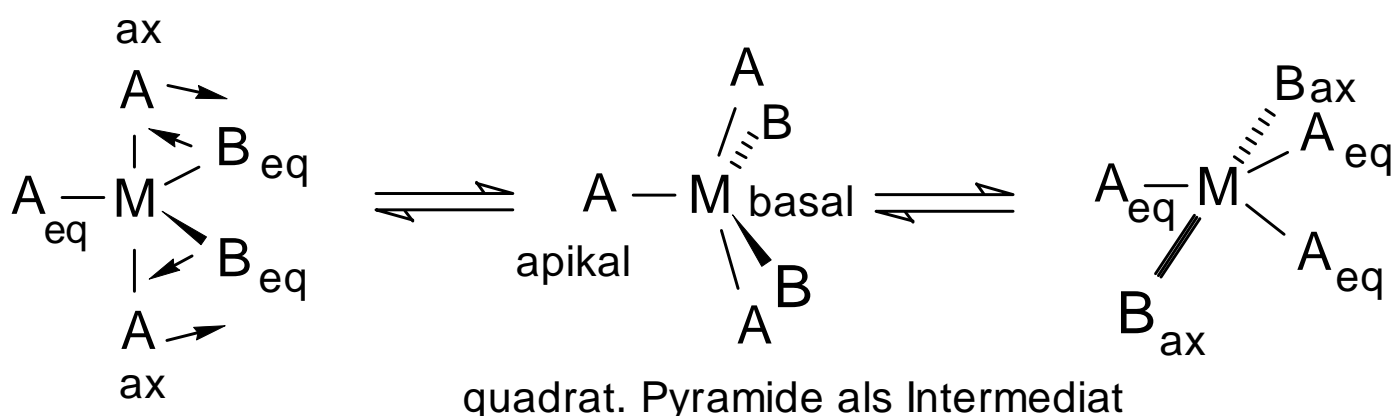
KZ 4, tetraedrisch:

optische Isomere /
Enantiomere
mit asymmetrischen
Metallzentrum

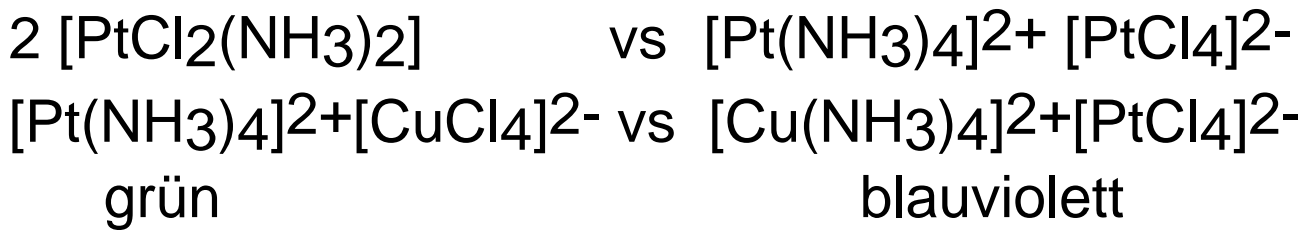


KZ 5, trigonal-bipyramidal:

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



5. Koordinationsisomerie:



11.4 Elektronenstruktur der Komplexe

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.

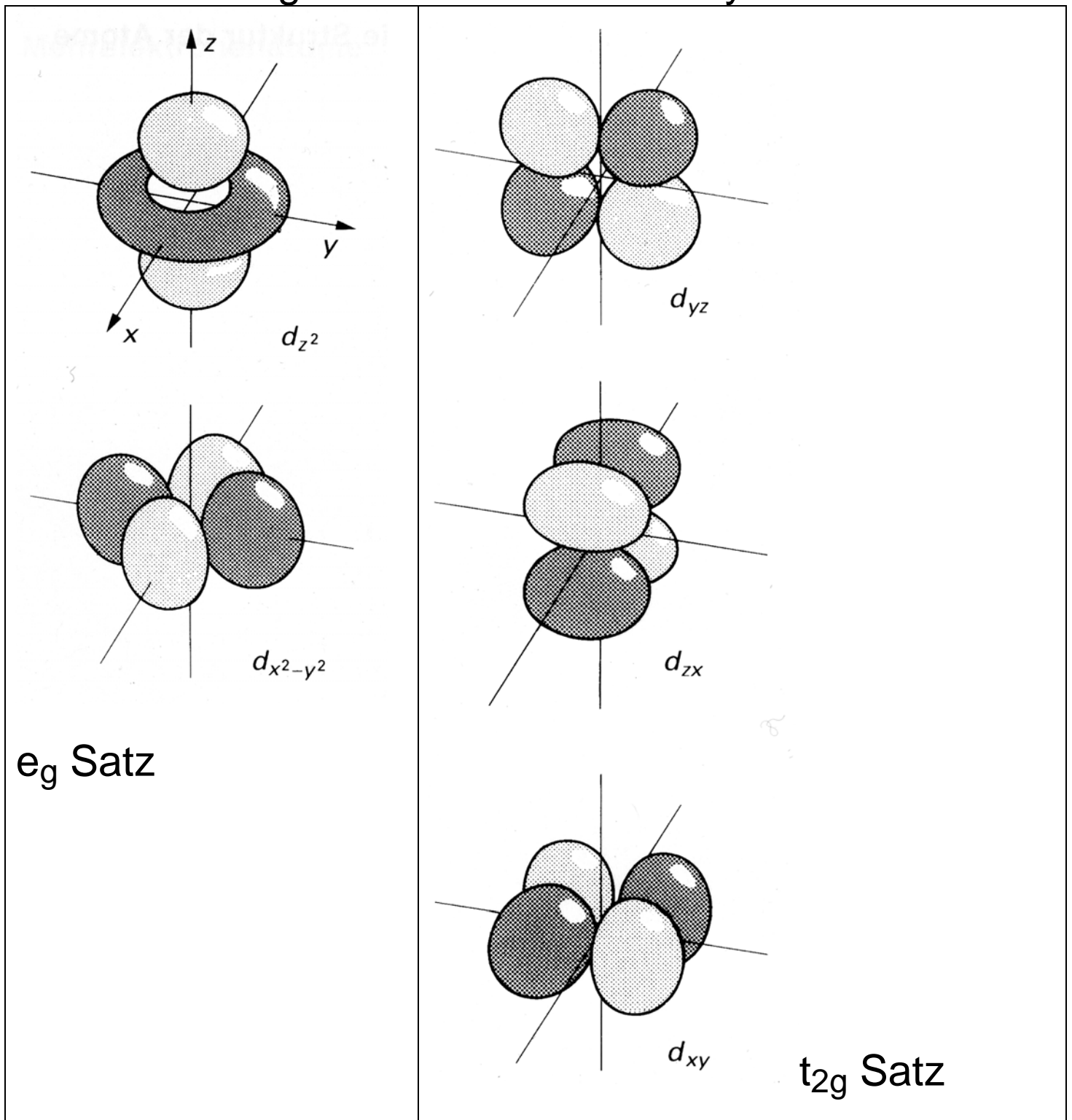
Grundannahmen:

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.

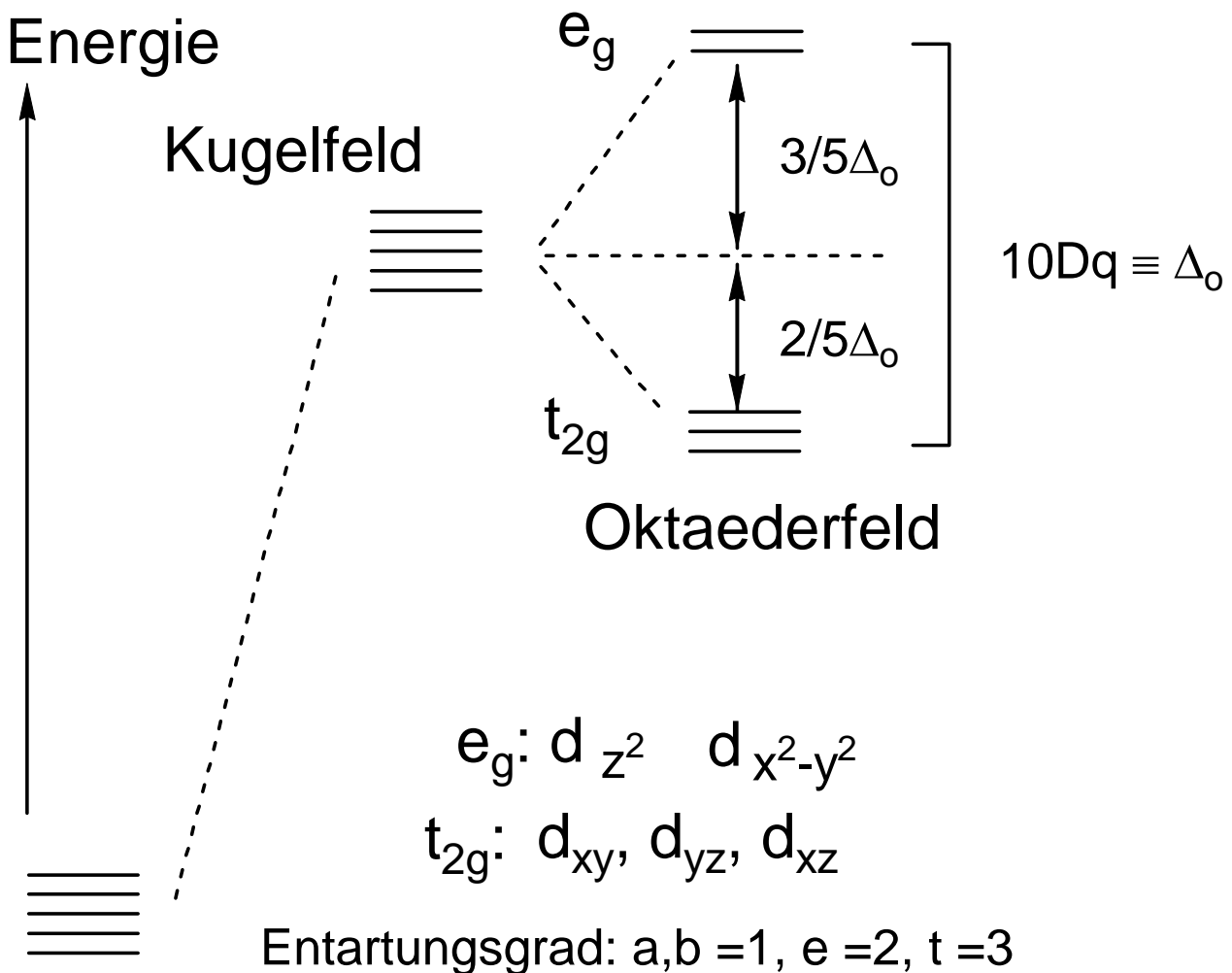
Im Ligandenfeld verlieren die d- und f-Orbitale ihre Entartung (energet. Gleichartigkeit): Zu den Liganden negativer Elektronendichte gerichtete d- und f-Orbitale mit negativer Elektronendichte werden dabei

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 $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ 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 $[\text{ReF}_6]$ 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: $E = N_L \cdot h\nu = N_L \cdot h \cdot c/\lambda = N_L \cdot h \cdot c \cdot \tilde{\nu}$

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

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

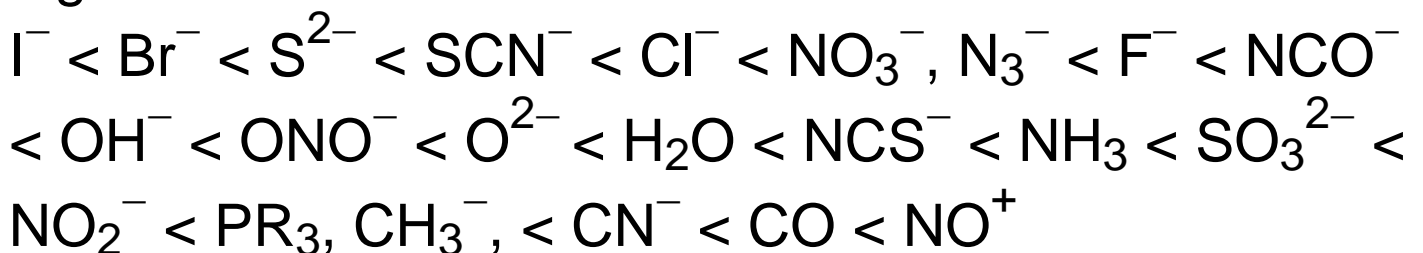
Farbe des $d^1\text{-Ti}^{3+}$: Absorption von Grüngelb induziert d-d Übergang und liefert Komplementärfarbe Rotviolett als sichtbares Restlicht.

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. $Is d^8 - [Ni(CN)_4]^{2-}$,

schwach aufspaltende die tetraedrische Anordnung, z.B. hs d^8 - $[\text{NiCl}_4]^{2-}$.

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.

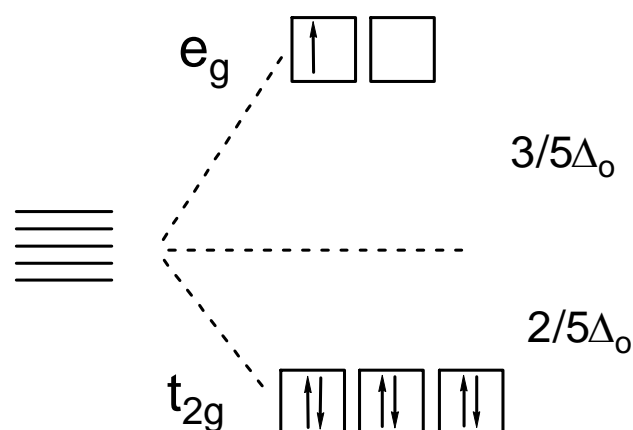
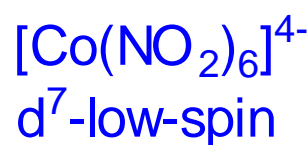
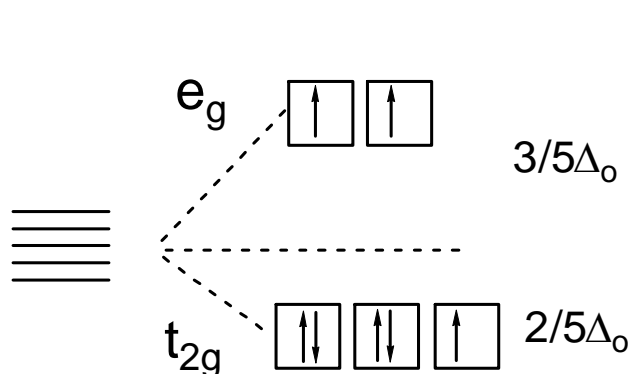
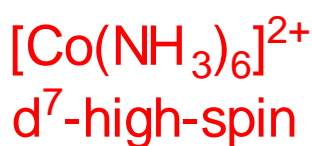
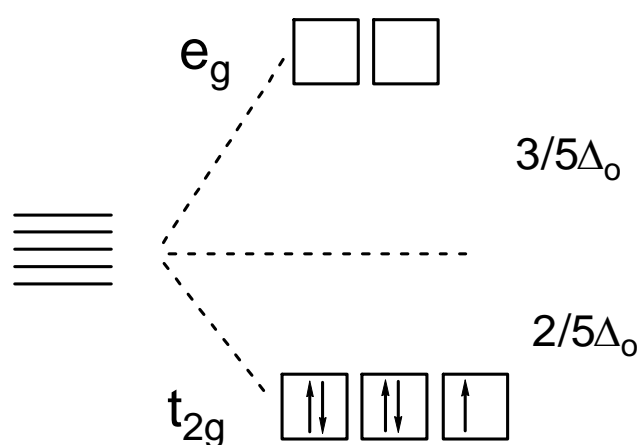
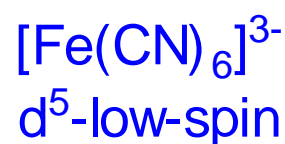
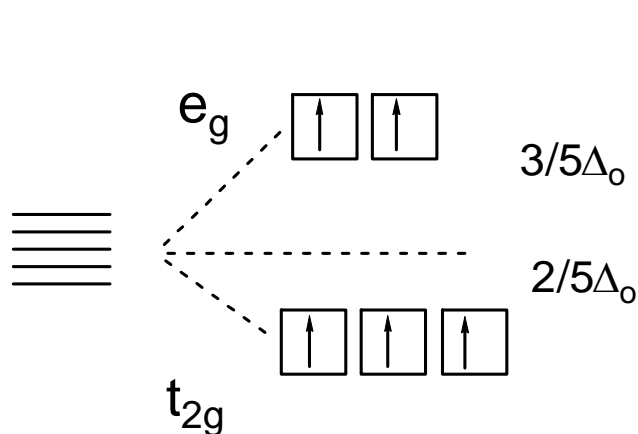
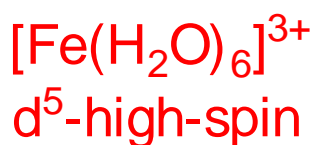
Erklärung:

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:

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

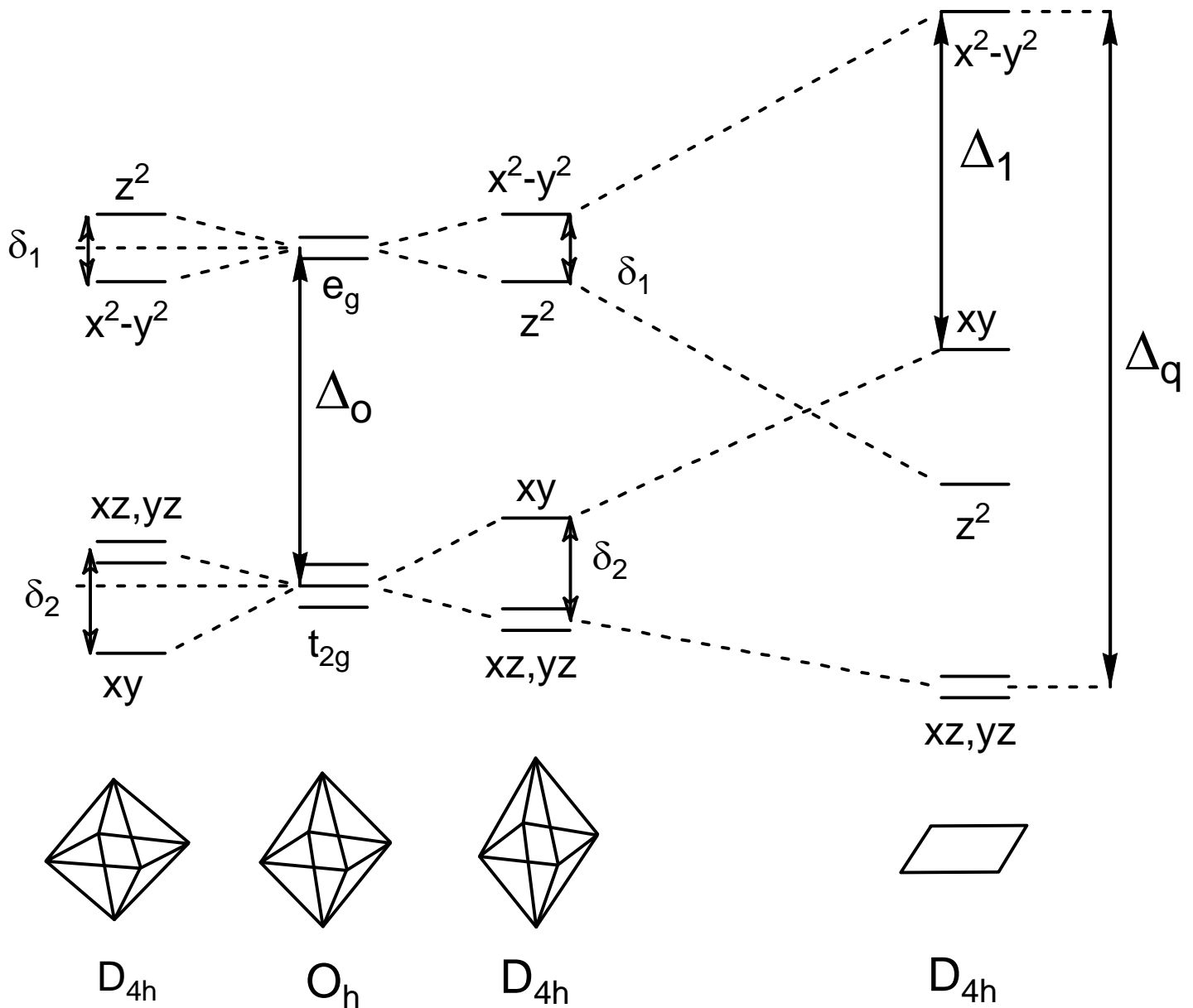
B) Jahn-Teller-Verzerrung des Oktaeders:

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** .

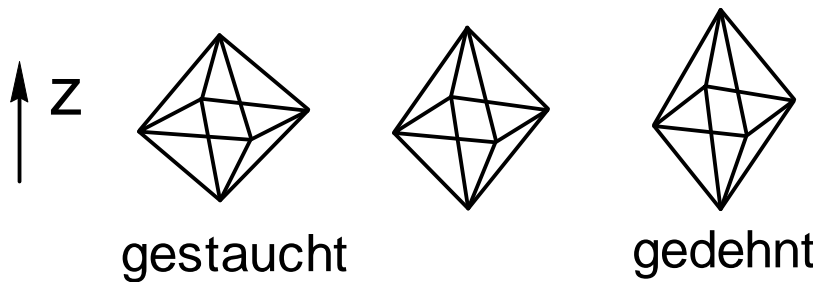
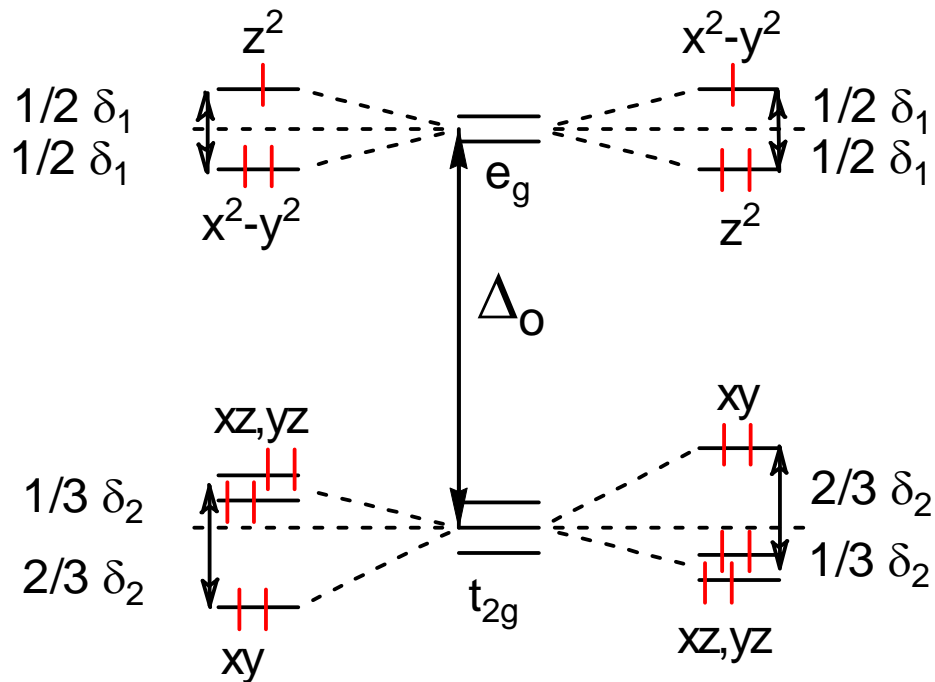
Besonders exponierte **JT-Ionen** mit hoher JTSE sind: **d^9** (Cu^{2+}), **d^4 hs** (Cr^{2+} , Mn^{3+}), **d^7 ls** (Co^{2+} , Ni^{3+}).

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:



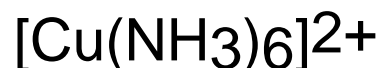
d⁹ Cu²⁺

JTSE:

$\frac{1}{2} \delta_1$

$\frac{1}{2} \delta_1$

z.B.



Struktur:

4 Cu-N: 207 pm

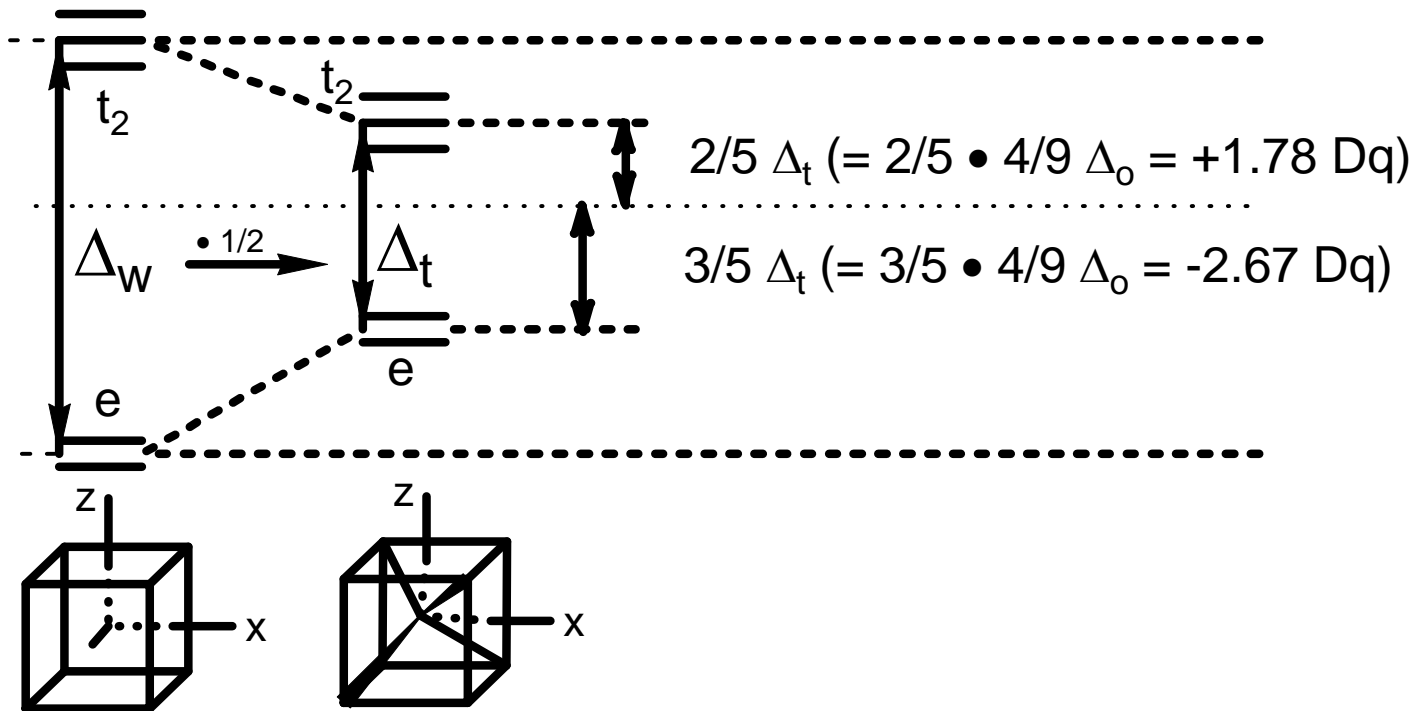
2 Cu-N: 262 pm

starke Dehnung !

C) Kubisch → Tetraedrisches Ligandenfeld

Das tetraedrische Ligandenfeld leitet sich vom kubischen ab. Gegenüber dem sphärischen Kugelfeld werden die auf die Würfelkanten weisenden t₂-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 $\Delta_t \cong 1/2 \Delta_w \cong 4/9 \Delta_o$.



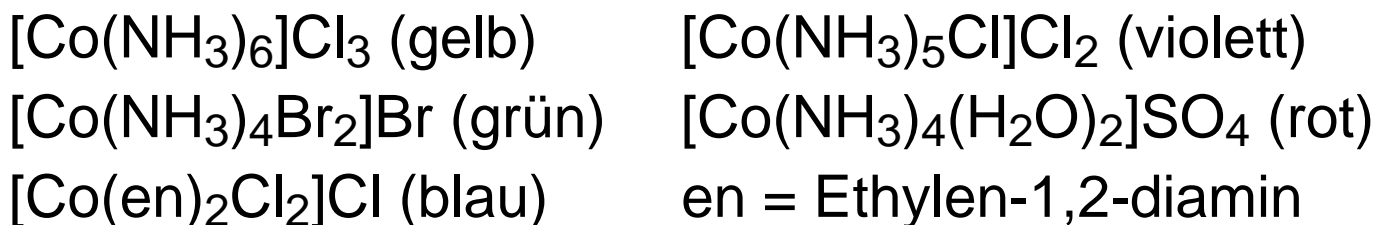
11.5 Farbe, magnetische Eigenschaften und Reduktionspotentiale

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):



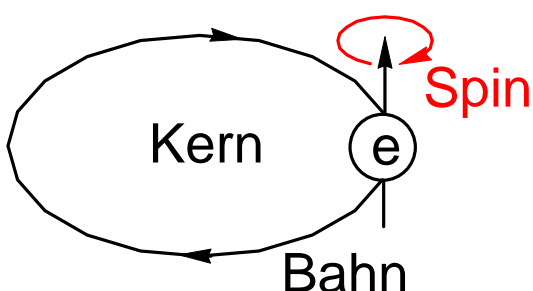
Ein anderer Grund für besonders intensive Farbe von Komplexen sind **Charge-Transfer-Phänomene** (\rightarrow Nutzung in analytischer Chemie):

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)

Magnetische Eigenschaften:

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



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

Spinmagnetismus, bewirkt durch Spindrehimpulse ungepaarter Elektronen, bildlich dargestellt durch

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

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

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

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

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

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

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

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

($n+1$ bzw. $2S+1 = 6$ Zustände)

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	$\mu_{\text{eff}} / \mu_B = 2[S(S+1)]^{1/2}$	
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 $3d^6 \dots 3d^9$, wobei $\mu_{\text{exp}} > \mu_{\text{eff}}$ (aus Spin-Only). Bahnbeitrag ist zu berücksichtigen: Unter bestimmten Symmetriebedingungen erzeugt externes Magnetfeld eine räumliche Elektronenbewegung, Elektron wechselt Orbital (Nebenquantenzahl l), das Gesamtbahnmoment L koppelt mit dem Gesamtspin S.

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

$\text{Fe}^{\text{III}} (d^5)$	S	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 zu Elementen des s- p-Blocks

Ionenradien und Ionisierungsenergien (IE)

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

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

Ausnahmegruppe 12: Zn unedler als Fe, Mn (Einfluss von Hydratation, Komplexbildung, 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) \longrightarrow 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 -acider 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 $\text{M}^{2+}\text{O}^{2-}$ 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 $(n-1)d^1 ns^2$ Konfiguration nur als M^{3+} Ionen vor
Chemie ähnlich Al: Chloride starke Lewis-Säuren,
Bildung von Metallaten $[ScCl_6]^{3-}$ (größerer Ionenradius
75 pm als Al 45 pm), Hydrolyse der Chloride,
 $Sc(OH)_3$ amphoter $\longrightarrow [Sc(OH)_6]^{3-}$

$Y(OH)_3$ zunehmend basisch

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

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

Gewinnung aus M_2O_3 oder MF_3

durch Reduktion mit Ca, Mg, Li

M^{3+} Ionen sind farblos

Spezialanwendungen:

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

YAG Laser: 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. N_2 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		+3	+3		+4	+4					+3

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 M/M³⁺ 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 Ce⁴⁺ ist in wässriger Lösung stabil (Rest oxidiert

Wasser zu O₂), Anwendung in der **Ceremetrie**

Ce³⁺ ⇌ Ce⁴⁺ + 1e⁻ pH abhängig, da CeO²⁺ 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 $\text{Ln}^{3+}(\text{NH}_3)_n$ $e(\text{NH}_3)_n$

typisch sind hohe KZ:

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

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

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

HighTech-Anwendungen ähnlich wie Gruppe 3:

Leuchtstoffe (Lumineszenz) für Fernschröhren 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 (beste Lewis-Säuren).

13. Titantriade: Gruppe 4 Ti, Zr, Hf

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

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

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

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

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

Analogien zwischen 4. Haupt-/Nebengruppe:

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: FeTiO_3 Ilmenit

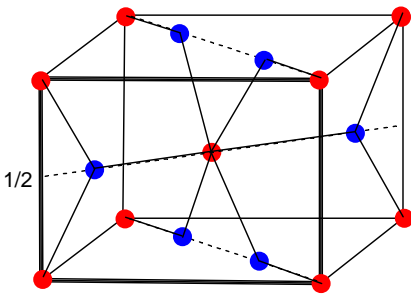
CaTiO_3 Perowskit

TiO_2 Rutil, Anatas, Brookit

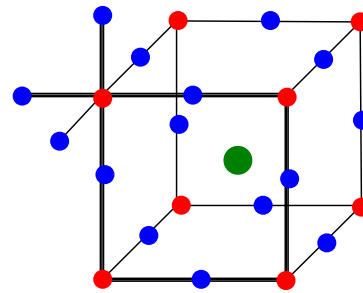
Zr: ZrO_2 , ZrSiO_4 Zirkon

Hf: immer in Begleitung von Zr

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



KZ 6:3 (oktaedr.-trigonal)
 tetragonal innenzentr. Kationengitter
 verzerrte 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



A 12-fach von X koordiniert $\text{Ca}_{1/1}\text{Ti}_{8/8}\text{O}_{12/4}$
 B 6-fach von X koordiniert
 Summe der Ladungen von A und B = +6
 Ca + O: kdp, Ti: Oktaederlücken
 z.B. 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.

Doppeloxide:

Perowskit-Typ MTiO₃: Große Kationen Ca 106 pm etc.

Ilmenit-Typ MTiO₃: kleinere Kationen Fe 82 pm etc.

Spinell-Typ M₂TiO₄ (Mg, Zn, Mn, Co)

Titan Metallurgie: leichter als Stahl, aber ähnliche mechan. Festigkeit, korrosionsbeständig gegen Seewasser, Laugen, HNO₃ (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

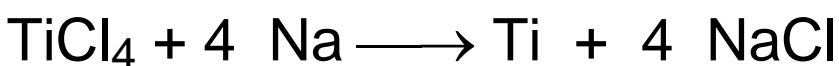
kovalentes Halogenid nicht durch Elektrolyse entladbar

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:



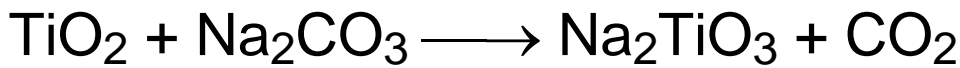
TiI_4 -Dampf wird am glühenden Titandraht zersetzt:
 „Chemischer Transport“

Reinigung / Herstellung von TiO_2 (3 Mio t/a)

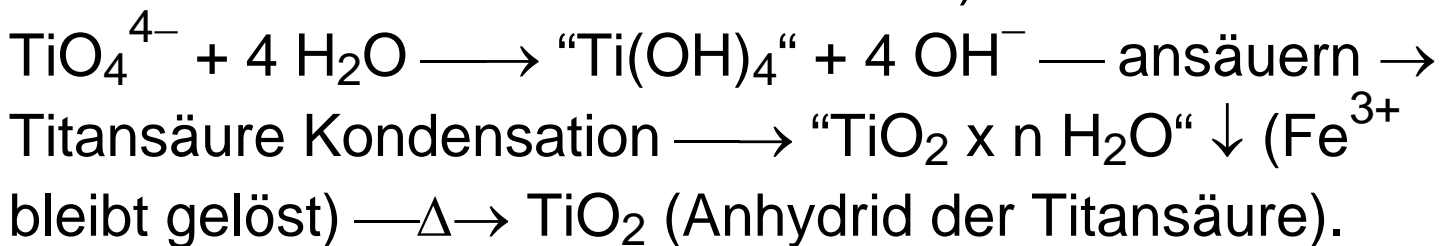
wichtigstes Weißpigment (früher BaSO_4)

TiO₂ in der Natur durch Fe-Beimengungen rötlich

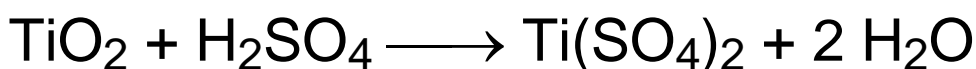
Trockener Aufschluss: Lösliche Titanate d. Schmelzen mit Alkalicarbonaten oder -hydroxiden:



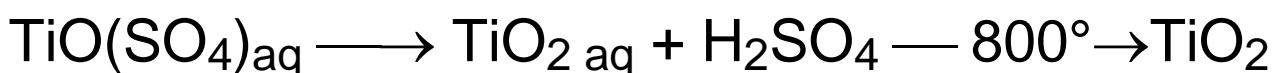
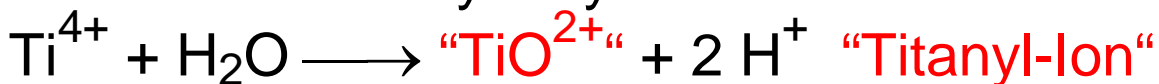
In H₂O Hydrolyse (Silicate Na₂SiO₄ bleiben gelöst, da Kieselsäure saurer als Titansäure ist):



Nasser Aufschluss: Erhitzen von TiO₂ mit H₂SO₄:



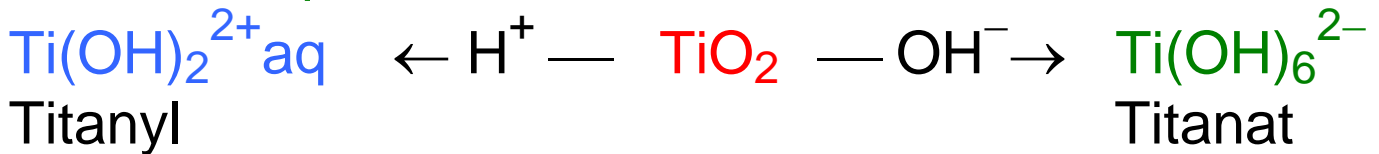
Bei Verdünnen Hydrolyse:



„Abfall“ in diesem Prozess ist sog. „Dünnsäure“, d.h. verdünnte Schwefelsäure / FeSO₄ aus Ilmentit, die früher in die Nordsee „verklappt“ wurde.

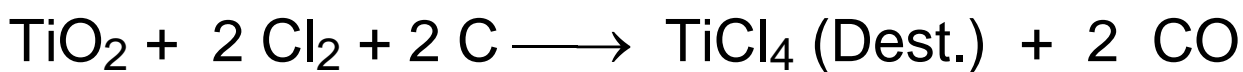
“TiO²⁺“ liegt in wässriger Lösung nicht als freies Ion vor, sondern hydratisiert als [Ti(OH)₂(H₂O)₄]²⁺ bzw. [Ti(OH)₃(H₂O)₃]⁺ (je nach pH), in festem TiO(SO₄)·x H₂O als polymere (-Ti-O-Ti-O-)_n-Kette.

TiO₂ ist amphoter:



Chlorid-Verfahren zur Gewinnung von TiO₂:

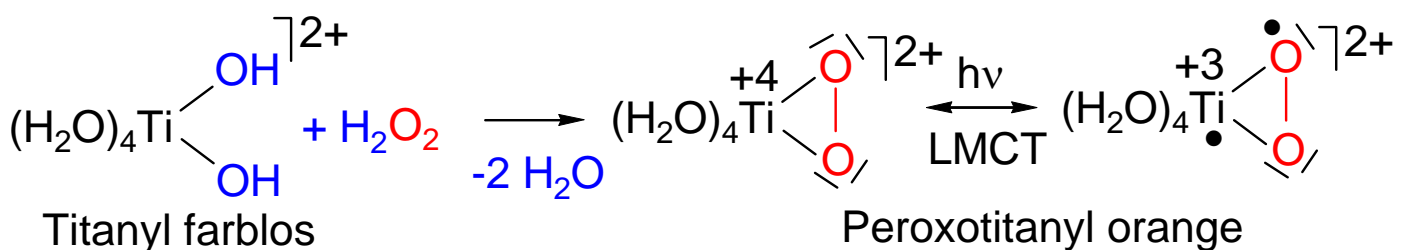
Verwendung und Recycling von Chlorgas aus der „Chlor-Alkali-Elektrolyse“:



TiO₂ Farbpigmente: gezielter Einbau farbgebender Ionen (Postgelb früher CdS, heute TiO₂ + Cr, Ni, Sb)

Perlglanzpigmente: TiO₂ Fällung auf Glimmerplättchen (→ Interferenzfarben abhängig von Schichtdicke).

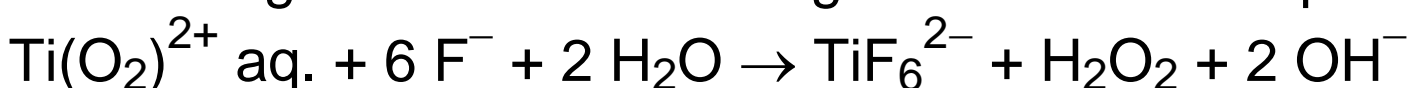
Analyt. Nachweis:



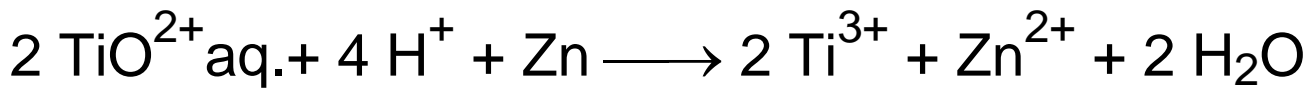
LMCT: Anregung eines nichtbindenden

Ligandelektrons von O₂²⁻ in ein leeres Metallorbital von Ti⁴⁺ → mikroreversible Redoxreaktion zu O₂⁻

Entfärbung mit F⁻: Umwandlung in farblosen Komplex:



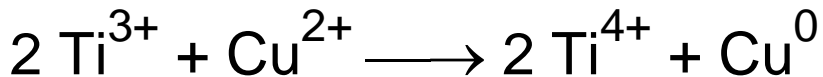
Reduktion von TiO^{2+} :



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

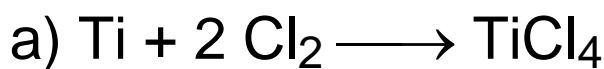
rotviolette Lösung (d-d Übergang, Anreg. v. d-Elektr.)

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



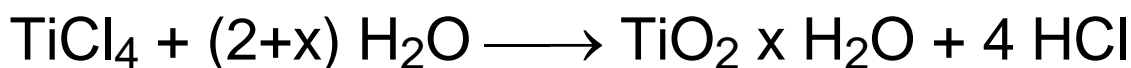
Ti-Halogenide:

TiCl_4 kovalentes Titansäurechlorid



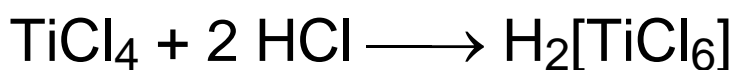
Flüssigkeit (farblos), tetraedrisches Molekül,

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



("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 $M^{+2,+3}$
- größerer Ionenradius → stabile Komplexe mit $KZ \geq 6$ (TiCl₄ Flüssigkeit, KZ 4 tetraedr., ZrCl₄ hochschmelzend Koordinationspolymer, KZ 6 oktaedr., verbrückende Cl Liganden).
KZ 8: Zr(OAc)₄, Zr(C₂O₄)₄]⁴⁻, ZrF₈⁴⁻
- O-Basizität ZrO₂ > TiO₂, Lewis-Acidität TiO₂ > ZrO₂
dennoch keine Ionen [Zr(H₂O)₆]⁴⁺ sondern
Kondensation zu Isopolysäuren: Zirconylchlorid
ZrOCl₂ x 8 H₂O = [Zr₄(OH)₈(H₂O)₁₆]⁸⁺ 8 Cl⁻ 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: $\text{ECl}_5 + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{ECl}_6^-$

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: $\text{K}(\text{UO}_2)\text{VO}_4$ Carnotit (V Nebenprodukt der Urangewinnung), V_2O_5 im Flugstaub der Erdölverbrennung (fossile maritime Organismen reicherten V an).

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

Gewinnung der Metalle (Metallurgie):

Struktur von V, Nb, Ta: kubisch innenzenzentriert

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

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

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

$\text{VI}_3 \xrightarrow{950^\circ\text{C}} \text{V} + 1.5 \text{I}_2$

Ferrovanadin (50% Fe, 50% V) aus Fe_2O_3 / V_2O_5 mit Kohle (Legierungszusatz, Werkzeug-/Panzerstahl)

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

Nb, Ta Trennung \rightarrow

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

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

Koordinationsverbindungen:

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

VF_5 , "VCl₅" instabil $\longrightarrow VCl_4 + 1/2 Cl_2$

Zerfall entropisch begünstigt, NbCl₅ stabil

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

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

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

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

Redoxchemie in wässriger Lösung (EXP)

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

blassgelb blau grün violett

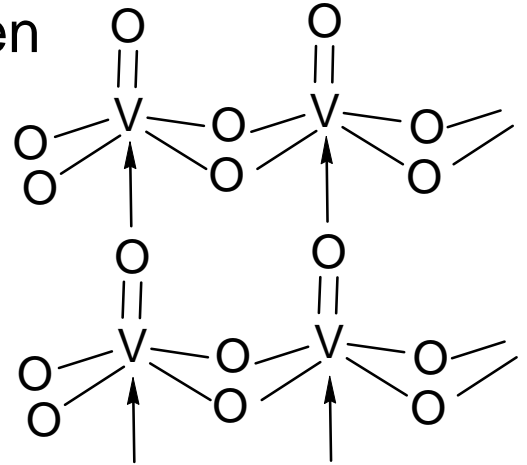
Vanadium-Oxide:

VO (NaCl-Typ) grau, basisch

V_2O_3 (Korund-Typ) schwarz, basisch

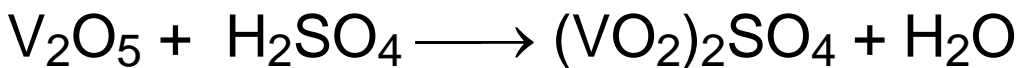
VO_2 (Rutil-Typ) blauschwarz, amphoter

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

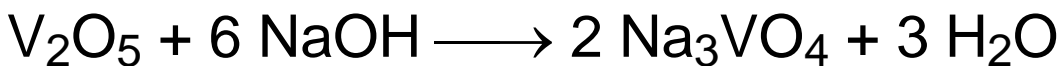


auch Defektstrukturen mit Phasenbreite $\text{VO}_{1.89} \dots 1.75$

V_2O_5 Amphoterie: Anhydrid der Vanadiumsäure

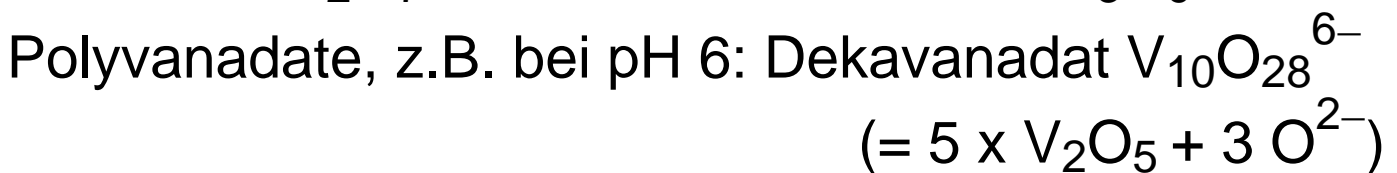


VO_2^+ : Vanadyllionen in wässr. Lösung $[\text{V}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^+$



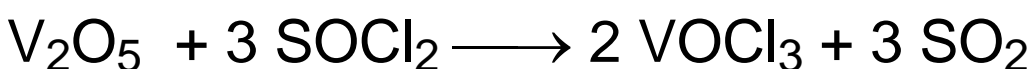
Orthovanadat nur in alkalischen Lösungen

Bei Säurezusatz Kondensation zu Isopolymetallaten:

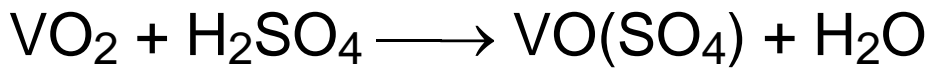


In starken Säuren schließlich VO_2^+ , VO^{3+}

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



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



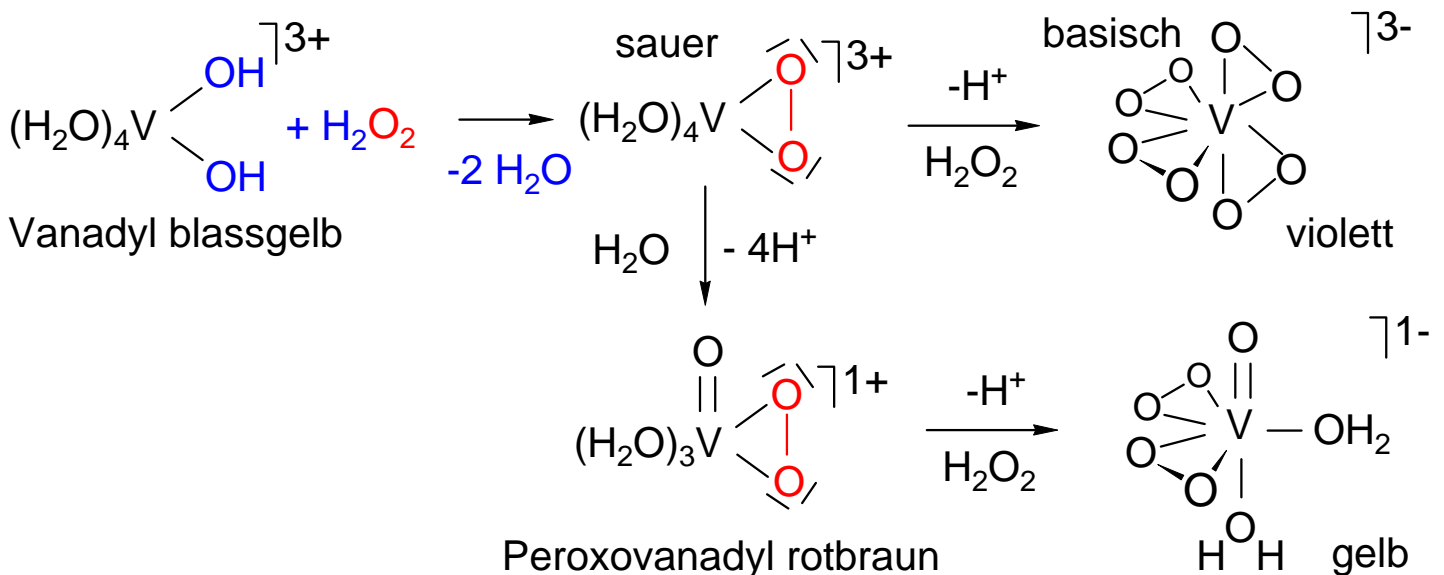
VO^{2+} : d^1 Vanadyl(+4) -Ion tiefblau

Schwerlösliche Schwermetallvanadate (Minerale):

Ag_3VO_4 orangerot, $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ gelb, $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ weiß

Peroxovanadyl-Spezies (EXP)

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



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

Sulfide:

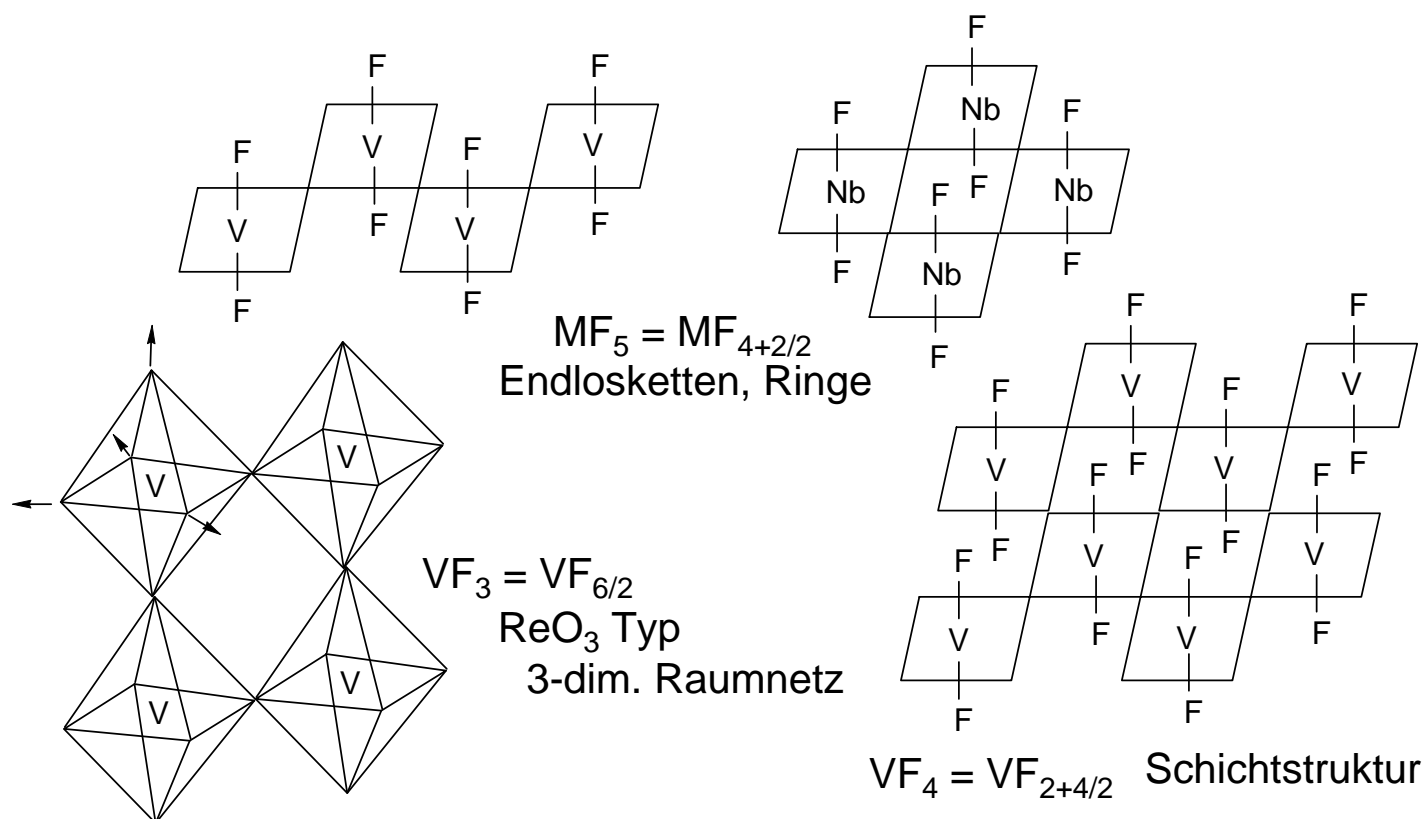


Thiovanadat, z.B. K_3VS_4

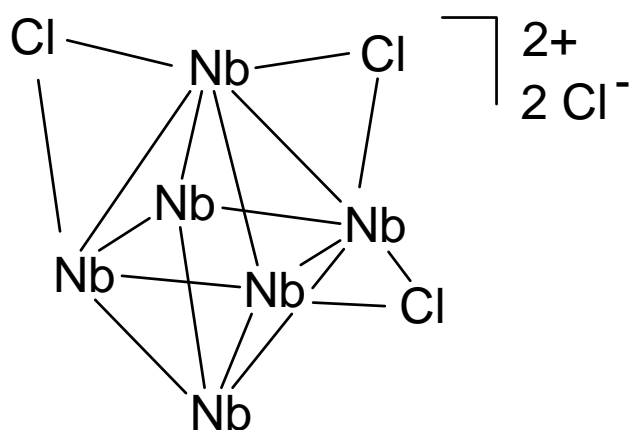
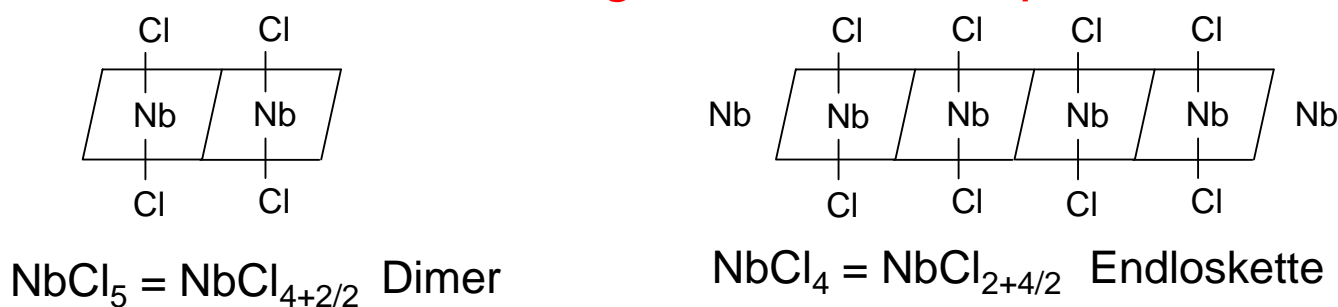
Beim Ansäuern: braunes V_2S_5

Strukturprinzipien der Halogenide:

Fluoride bilden bevorzugt eckenverknüpfte Oktaeder



Chloride bilden bevorzugt kantenverknüpfte Oktaeder



Subvalente Nb,Ta chloride

M_6 Metall-Cluster

Metall-Metall-Bdg.



gemischtvalent Nb(+2.33)

12 Cl über 12 Kanten des Oktaeders

2 Chlorid nicht koordiniert

VCl_4 : 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)

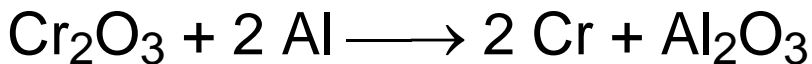
Mo: Molybdänglanz MoS_2

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

Darstellung der Metalle:

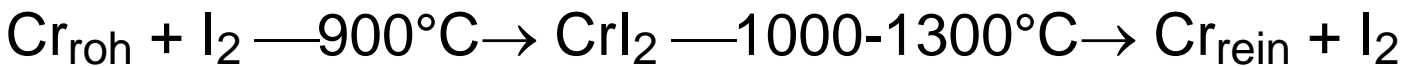
Nicht durch Reduktion mit C, wegen Bildung von Carbiden, z.B. WC (Drehstähle)

Cr: a) Thermitverfahren (Goldschmidt)

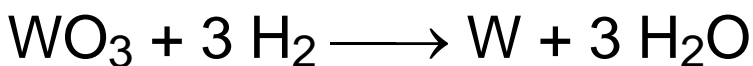


b) elektrolytische Verchromung

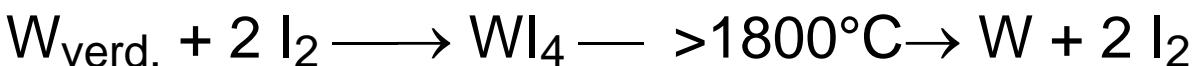
c) hochreines Chrom „van Arkel-de Boer“



Mo, W: Reduktion der Oxide 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 poren-dichte Cr-Schicht, die durch eine Oxidschicht „passiviert“ ist → Korrosionsschutz; Nachteil: Lokalelement Fe/Cr bei Beschädigung)

Nachweis der Passivierung:

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

Cr + verd./konz. HNO_3 \longrightarrow keine Auflösung

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

Anwendung in Glühlampenwendel)

Cr-Verbindungen als **Pigmente**:

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:

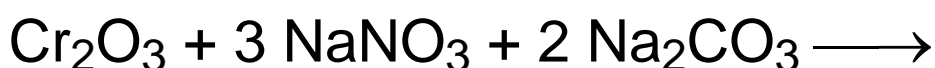


Cr^{3+} bildet kinetisch sehr stabile Komplexe, z.B.

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

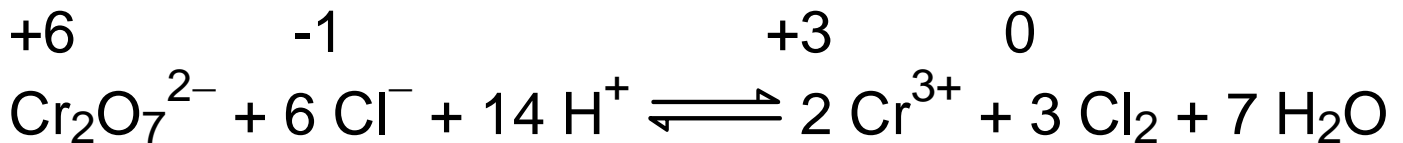
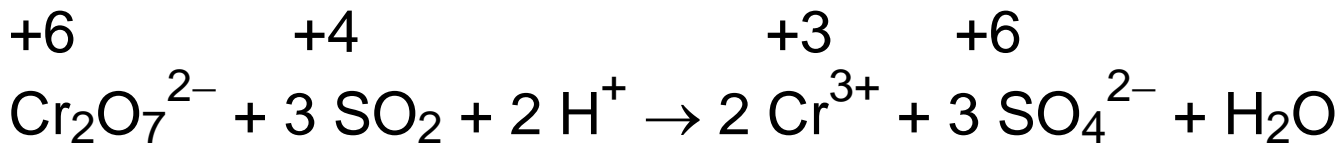
b) in oxidierenden Schmelzen:

Soda-Salpeter-Schmelze

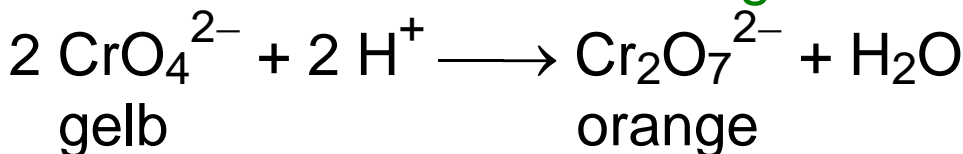


c) im Sauren Oxidation von Cr^{3+} mit Peroxodisulfat

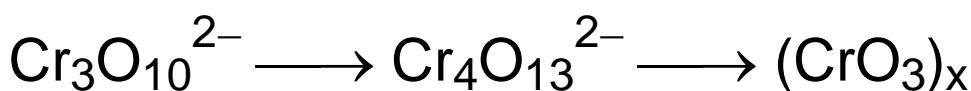
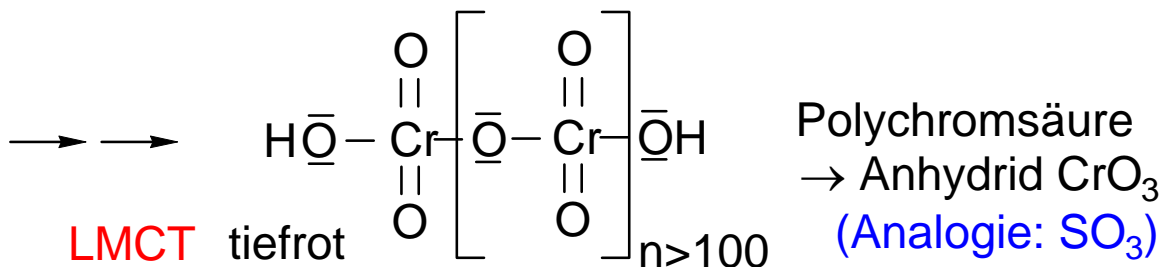
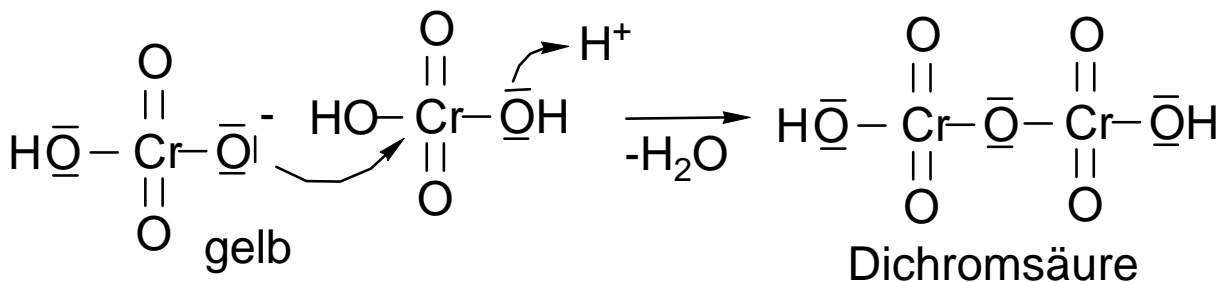
Chromate sind starke Oxidationsmittel:



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-}

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

Molybdophosphat gelb, zum Phosphatnachweis

Keggin-Struktur: je drei 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.

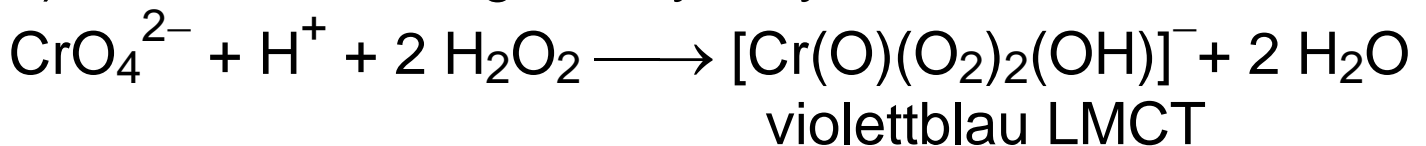
Wolframophosphat $[\text{PO}_4(\text{W}_3\text{O}_9)_4]^{3-}$

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

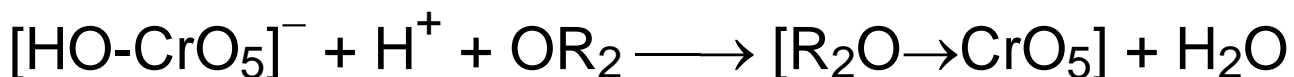
Anwendung als Katalysatoren (mehr als 1000 bekannte Varianten): In der protonierten Säureform, z.B. $\text{H}_3[\text{PO}_4(\text{Mo}_3\text{O}_9)_4]$, sehr acide (da geringe Basizität des Anions). Redoxkatalysator, da 12 Mo(+6) elektronisch gekoppelt.

Peroxoverbindungen des Chroms und Molybdäns

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

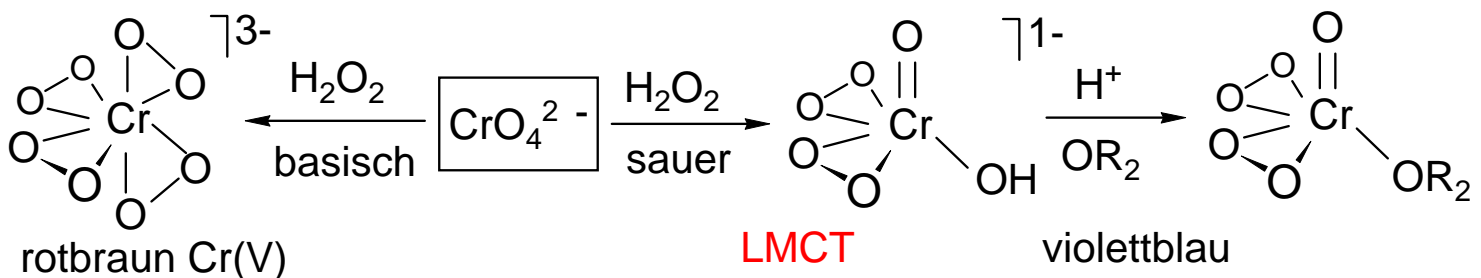


Im Säuren mit Diethylether Et_2O ausschüttelbar:



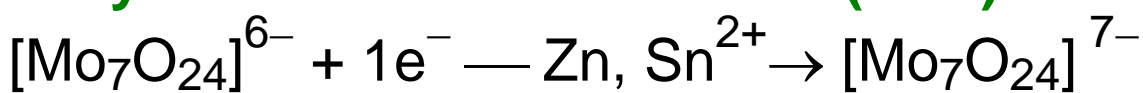
b) in alkalischer Lösung: Peroxochromate (vgl. V)

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



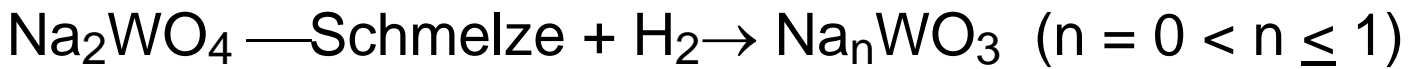
c) $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2\text{L}]$ Komplexe (gelb, LMCT) lassen sich für die katalytische Aktivierung von H_2O_2 für Oxidationen einsetzen.

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

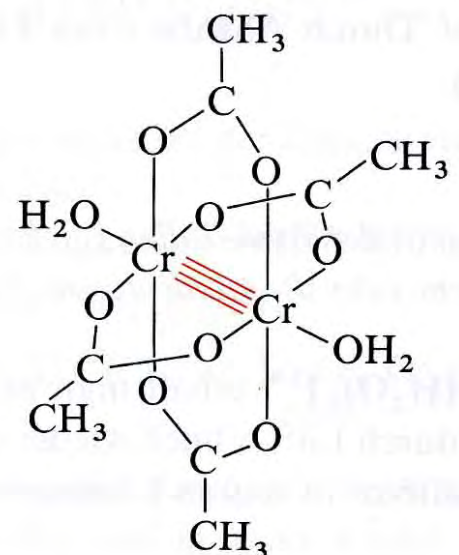
von Acetat führt zu dinuklearen Chrom(II)-acetat mit einem extrem kurzen Cr-Cr Abstand

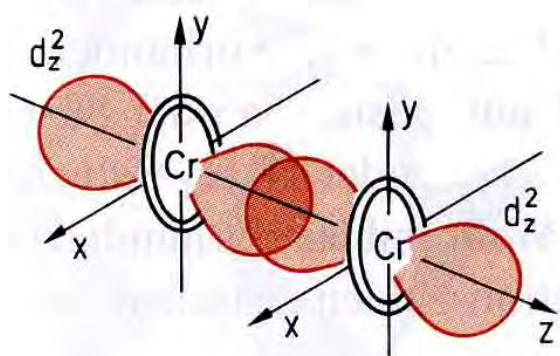
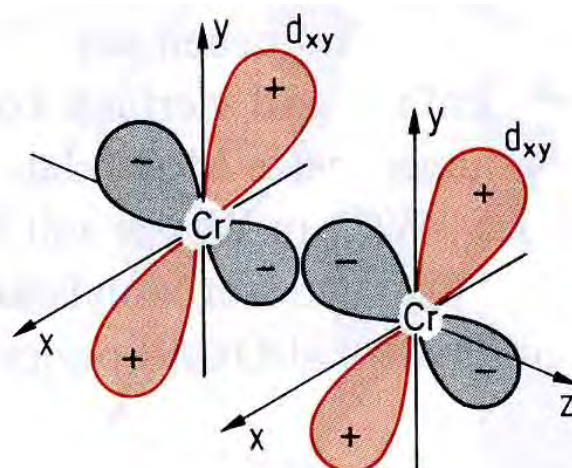
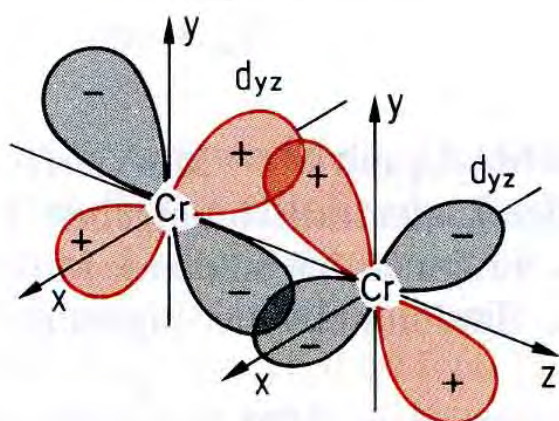
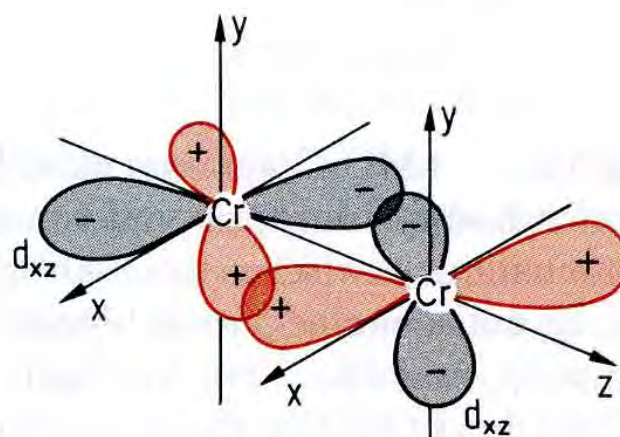
\rightarrow **Cr-Cr-Vierfachbindung**

1 σ Bdg. keine Knotenebene,

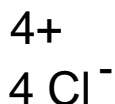
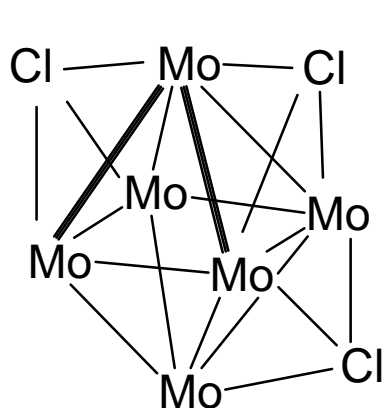
2 π Bdg. eine Knotenebene,

1 δ Bdg. zwei Knotenebenen.



 σ -Bindung δ -Bindung π -Bindung π -Bindung

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.

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

M(+2)

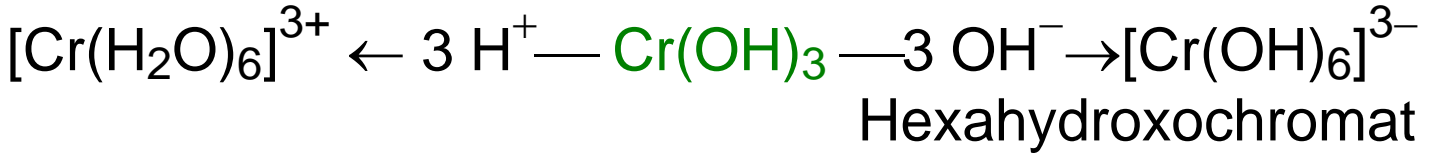
8 Cl überkappen 8 Flächen d. Oktaed.

4 Chlorid nicht koordiniert

Chemie des Cr(III) in wässriger Lösung:

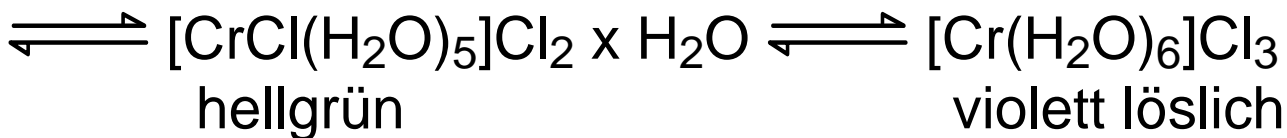
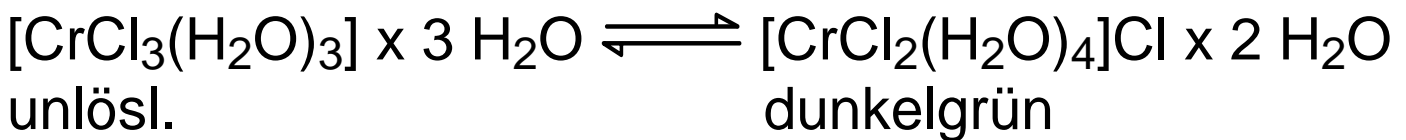
Cr(+3) ist wie Al(+3) **amphoter**:

Cr(OH)_3 löst sich in Säuren und Basen:



Hydratisomerie:

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



$d^3\text{-Cr}^{3+}$ Ionen in oktaedrischer Umgebung CrL_6

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 (\rightarrow VL Koordinationschemie, Hauptstudium).

Chrom(IV)-Magnetpigmente:

CrO_2 : Chromdioxid, ferromagnetisch, ungewöhnliche Ox.-stufe +4, Rutil-Typ, für magnet. Informationsträger.

16. Mangantriade Gruppe 7 Mn, Tc, Re

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

Oxidationsstufen:

Mn wichtigstes Metall der Gruppe

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

niedrige Ox.stufen nur mit 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 $CpMn(CO)_3$ Cyclopentadienyl $[\eta^5-C_5H_5]^-$
- +2 $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ d^5 high-spin, schwach rosa
- +3 $[Mn(acac)_3]$ Acetylacetonat $[O=CMe-CH=CMe-O]^-$
- +4 MnO_2 Braunstein, Manganat(IV) $CaMnO_3$ braun
- +5 $[MnO_4]^{3-}$ Manganat(V) blau
- +6 $[MnO_4]^{2-}$ Manganat(VI) grün
- +7 $[MnO_4]^-$ Permanganat(VII) violett

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

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

Analogien zwischen 7. Haupt-/Nebengruppe:

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

MnO_4^- und ClO_4^- oxidierende Oxoanionen, insbesondere im Säuren (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)

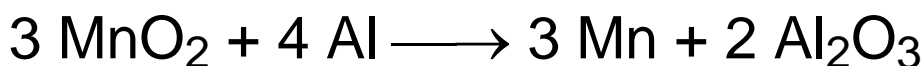
Mn_2O_3 , Mn_3O_4 Hausmannit (Spinell-Typ $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_4$)

Mangan Darstellung:

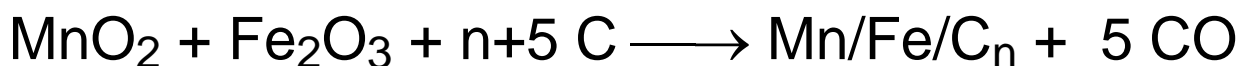
nicht über Koks, da Carbiddbildung

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

b) aluminothermisch (Goldschmidt-Verfahren)



c) als Ferromangan (Legierung für Stahlerzeugung):



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

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

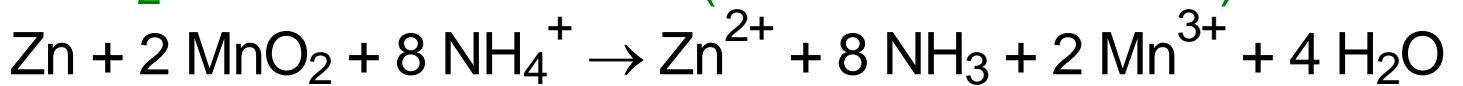
Rhenium aus Flugstaub der Röstprozesse von MoS_2 . In wässriger Lösung wird schwerlösliches KReO_4 ausgefällt (Parallele: rel. schwerlös. KClO_4).

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

Anwendungen für Mangan:

Legierungsbestandteil (Ferromangan)

MnO_2 in Trockenbatterien (Leclanché-Element):

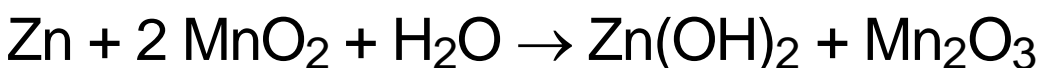


NH_4^+ Paste dient als H^+ Spender

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

Zn^{2+} dient als Scavenger für NH_3 (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

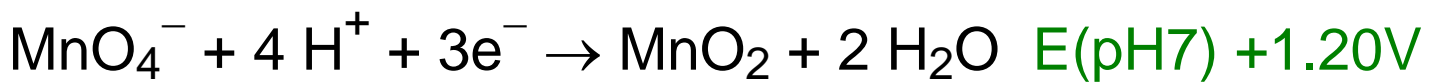
$\text{Fe}(+2)$ Silikat + $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Fe}(+3) + \text{Mn}(+3)$ Silikat (violett) = Komplementärfarbe zu grün, \longrightarrow Grünglas wird durch MnO_2 bei genauer Dosierung entfärbt.

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

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

Die Natur verwendet im **Photosystem II** einen gemischtvalenten $\text{Mn}^{\text{III}/\text{IV}}$ -Oxo-Cluster als Elektronentransfer-Katalysator zwecks Oxidation von Wasser zu O_2 .

Vergleiche: Permanganat ist in Wasser metastabil, thermodynamisch gesehen sollte es Wasser zu O_2 oxidieren, Reaktion kinetisch jedoch inhibiert, Prozess photolytisch aktivierbar, daher braune Flaschen:



Manganometrie in saurer Lösung,

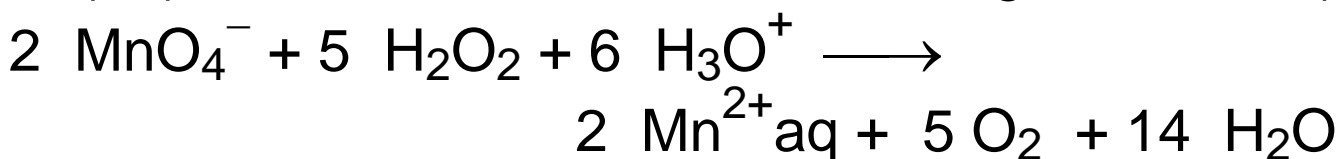
Vorteil: selbstindizierend,

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

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

Quantitativ bestimmbare Reduktionsmittel:

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



Verbindungen des Mangans:

Ionenpotential bestimmt chem. Charakter:



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

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

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

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

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

Stabile Halogenokomplexe: KMnF_4 , K_2MnF_5

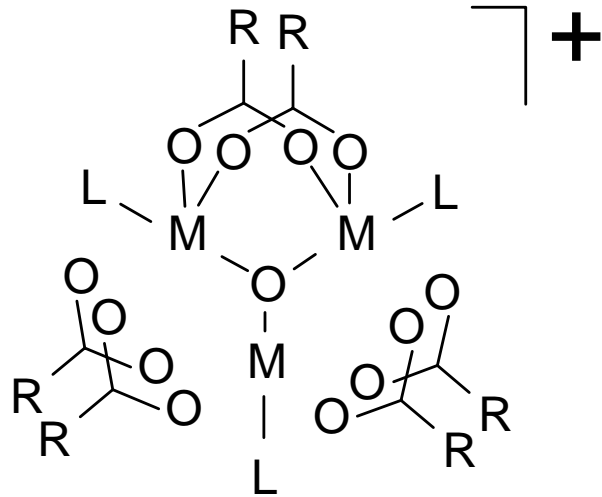
Trigonales $\text{Mn}_3(\mu^3\text{-O})$ Strukturmotiv:

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)

MnCl_4 relativ instabil $\xrightarrow{\Delta} \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2$

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

Mn(+4) Oxidationsmittel im Weldon-Prozess:

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

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

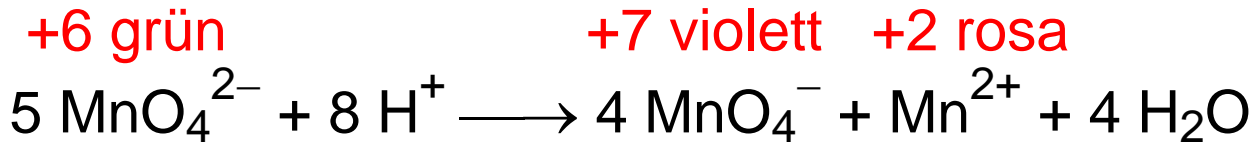
Mn(+5) bis Mn(+7):

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

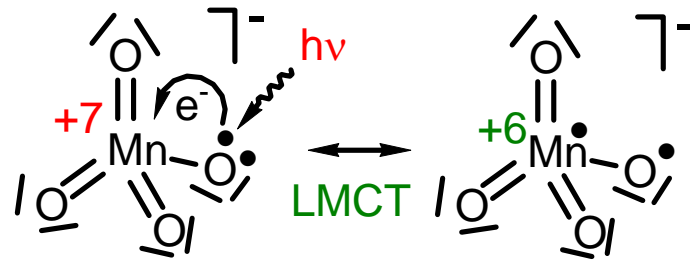
$\text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3 \longrightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{CO}_2$

Manganat(VI) im Alkalischen grüne Lösung;

Beim Ansäuern \rightarrow Disproportionierung:



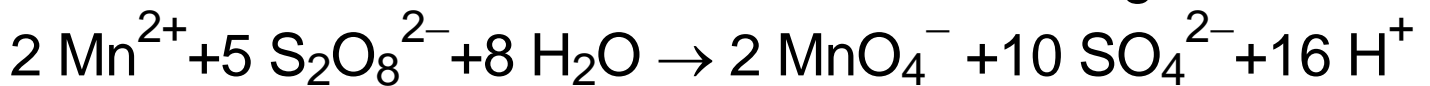
MnO₄⁻ violett
wegen LMCT: nicht-
bind. El. v. Lig. in ein
Metallorbital angeregt



Technische Gewinnung von KMnO₄:

K₂MnO₄ (aus Oxidationsschmelze) anodisch oxidiert

Labor: Oxidation von Mn²⁺ in saurer Lösung:



Das Redoxpotential von MnO₄⁻ ist stark pH abhängig:

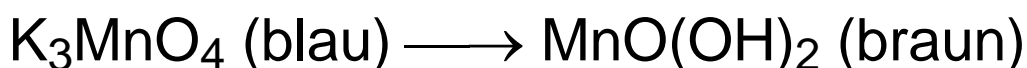
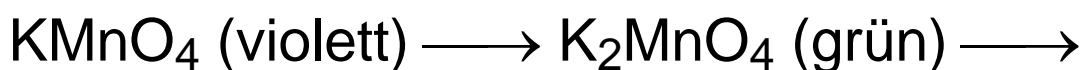
$$\begin{aligned} E(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) &= 1.51 \text{ V bei pH } 0 \quad (= E^0) \\ &= 0.34 \text{ V bei pH } 14 \end{aligned}$$

→ in saurer Lösung oxidiert Permanganat bis Mn²⁺

→ in alkalischer Lösung i.d.R. nur bis Mn⁴⁺ MnO(OH)₂

EXP Mineralisches Chamäleon (LMCT):

Schrittweise Reduktion von Permanganat durch
Peroxid in kalter alkalischer Lösung



EXP Blitze unter Wasser:

Extrem stark oxidierend ist Mn₂O₇:

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

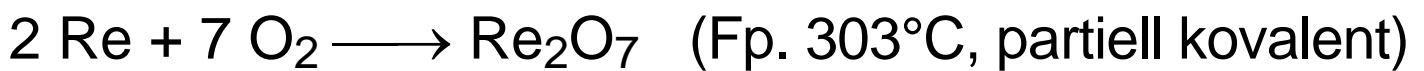


EXP Glycerin + KMnO_4 : Selbstentzündung 15 Sek.

Tc, Re - Verbindungen

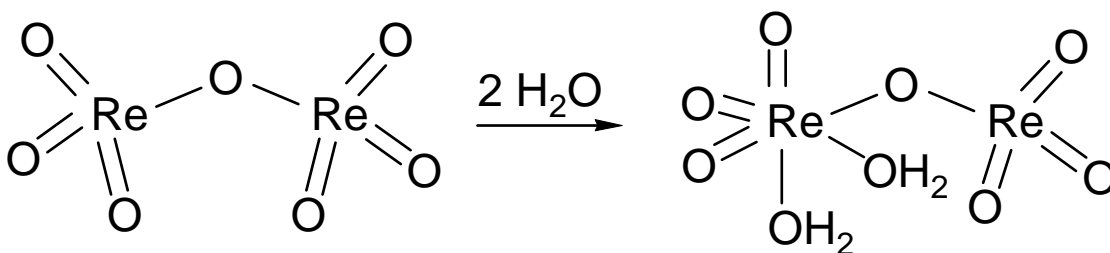
Tc Verbindungen ähneln sehr den Re Verbindungen (Grund: Lanthanoidenkontraktion), außer dass sie β -Strahler sind.

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

ReO_3 Strukturtyp: allseitig **ecken**verknüpfte Oktaeder $\text{ReO}_{6/2}$, d^1 Elektron befindet sich im Leitungsband, das über den gesamten Kristall delokalisiert ist (rot, metallisch glänzend).

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

Re-Halogenide

durch Direktsynthese aus Elementen

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 →

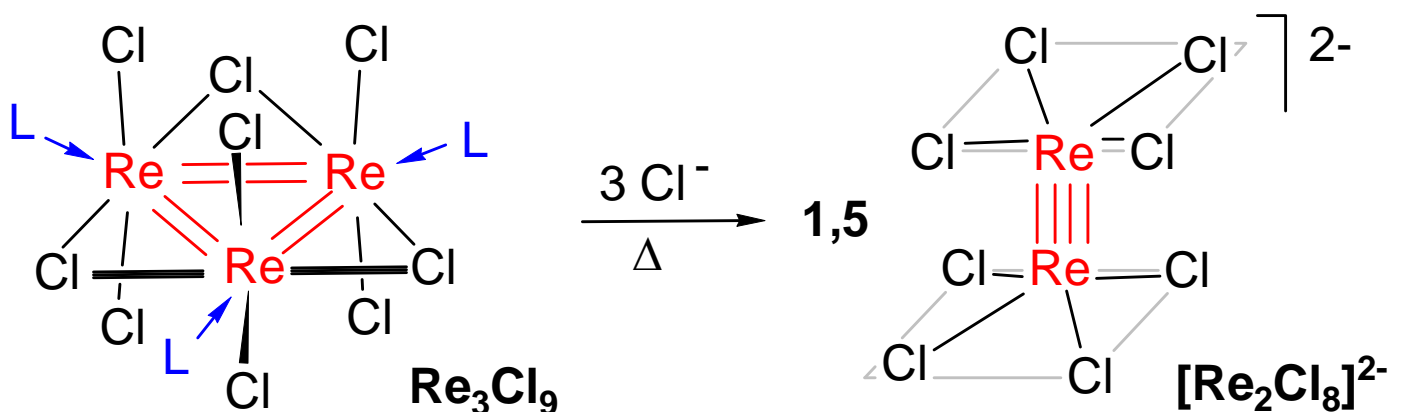
Stabilisierung von ReX₃ als trinuklearer Re₃-Cluster

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 [ReH₉]^{2–}

KReO₄ + K / Ethylendiamin → K₂ReH₉

Struktur: dreifach flächenüberkapptes trigon. Prisma