

# Nebengruppenelemente

## Koordinationschemie

### Koordinationszahlen

#### KZ = 2

Linear:  $[\text{H}_3\text{N-Ag-NH}_3]^+$ ,  $[\text{Cl-Au-Cl}]^-$  es gibt keine gewinkelten, da stereoaktive EP keine Rolle spielen

#### KZ = 3

Trigonal-planar:  $\text{HgI}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_3$

#### KZ = 4

Tetraedrisch:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^+$ ,  $[\text{AuCl}_4]^-$ ,  $[\text{NiBr}_4]^{2-}$

sterisch günstiger als quadratisch planar

Quadratisch planar:  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

kommt vor bei  $d^8$ :  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Rh}^+$ ,  $\text{Ir}^+$ ,  $\text{Au}^{3+}$   
und  $d^9$ :  $\text{Cu}^{2+}$  (eingeschränkt)

#### KZ = 5

Trigonal bipyramidal und quadratische Pyramide:

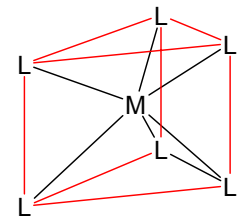
$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$  beide Formen sind energetisch kaum unterschiedlich

#### KZ = 6

Oktaedrisch:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Trigonal prismatisch:  $\text{Mo}[\text{Se}(\text{F}_3\text{C})_2\text{CC}(\text{CF}_3)_2\text{Se}]_3$

Hilfslinien sind rot



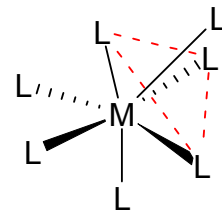
#### KZ = 7

Pentagonal bipyramidal:  $[\text{UO}_2\text{F}_5]^{3-}$ ,  $[\text{ZrF}_7]^{3-}$

Überdacht oktaederisch:  $[\text{NbOF}_6]^{3-}$

Überdacht trigonal prismatisch:  $[\text{NbF}_7]^{2-}$

Die Liganden, welche das „Dach“ bilden, werden von dem zusätzlichen Liganden etwas verzerrt!



#### KZ = 8

Würfel:  $[\text{MF}_8]^{3-}$  für  $M = \text{Pa}, \text{U}, \text{Np}$

Dreiecksdodekaeder:  $[\text{M}(\text{CN})_8]^{3-/4-}$  für  $M = \text{Mo}, \text{W}$  oder  $[\text{Ti}(\text{NO}_3)_4]$

#### KZ = 9

Dreifach überdachtes Prisma:  $[\text{ReH}_9]^{2-}$ ,  $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$

wie oben mit Dreiecksflächen überdacht

#### KZ = 10

Zweifach überdachtes Antiprisma:  $[\text{La}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_4]$ ,  $[\text{Th}(\text{O}_2\text{C-CO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$

#### KZ = 11

?????????????:  $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_5]$

#### KZ = 12

Ikosaeder:  $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{3-/2-}$

### Liganden

#### Einzähning

H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, CO

#### Zweizähning

Ethylendiamin                      H<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>                      kann über die beiden freien EP am N binden

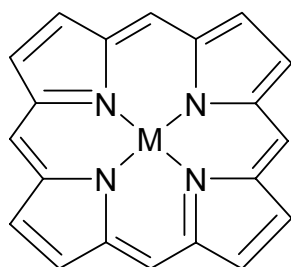
Oxalat                                      <sup>-</sup>OOC-COO<sup>-</sup>                                      kann über die beiden Acetatgruppen binden

#### Dreizähning

?????????                      H<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>                      kann über die drei freien EP am N binden

#### Vierzähning

Porphyrin

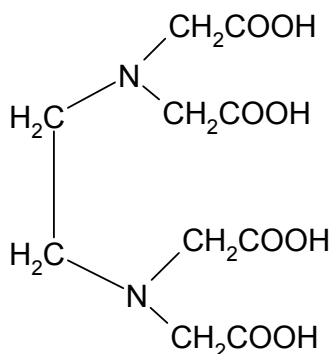


Info: M = Mg: Chlorophyll  
M = Fe: Hämoglobin

kann über die vier freien EP am N binden

#### Sechszähning

Ethylendiamin-tetraacetat (EDTA)



kann über die zwei freien EP am N binden  
und über die vier Carboxylgruppen

## Komplexstabilität

### Komplexbildungskonstante

$$K_{\text{Stab}} = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}^{n+}][\text{L}^{m-}]^x} \quad \text{M}^{n+} + x \cdot \text{L}^{m-} \rightleftharpoons [\text{ML}]^{n-xm} \quad \text{p}K_M = + \lg(K_M) \quad M = \text{best. Metallion}$$

Wenn  $K_M$  klein ist, ist das Gleichgewicht auf die Seite der Edukte verschoben und der Komplex ist nicht sehr stabil. Die Dissoziationskonstante ist der Kehrwert von  $K_M$  und beschreibt demzufolge genau die umgekehrte Reaktion.

Faustregel: Pro Chelatring ist  $K_M$  zwei Zehnerpotenzen höher, stabiler.

Es geht hierbei um die thermodynamische Stabilität, nicht um die kinetische. Komplexe die Liganden schnell austauschen, also kinetisch instabil sind, werden labil genannt. Solche die sie langsam austauschen sind inert.

### Qualitatives zur Stabilität

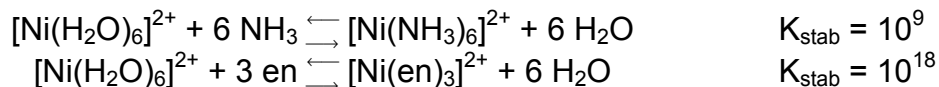
Metalle mit höherer Oxidationszahl sind bei gleichen Liganden stabiler.

Die Stabilität nimmt – bei gleiches Ox-Zahl und abgesehen von Zn – von links nach rechts im PSE zu.

## Nebengruppenelemente

Es gilt auch hier die Kombination weich-weich und hart-hart ist am stabilsten.

Beispiel: als Lewis-Säure  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  geht am besten mit: Lewis-Base  $\text{F}^-$  oder  $\text{Cl}^-$  *hart-hart*  
Chelatkomplexe sind entropisch und von der Enthalpie her günstig, denn die Zahl der Produkte ist größer als bei einzähnigen Liganden:



### Isomerie

#### Konstitutionsisomerie

##### Hydratationsisomerie

Es wird  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  genauer betrachtet:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	grün
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	blau-grün
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}]\text{Cl}_3$	violett

Die unterschiedliche Position des Kristallwassers, lässt den Kristall verschieden aussehen.

##### Ionisierungsisomerie

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$  ist *dunkelviolett*, dagegen ist  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$  *rotviolett*. Die Position des Anions kann durch Fällung mit  $\text{Ba}^{2+}$  bzw.  $\text{Ag}^+$  überprüft werden.

##### Koordinationsisomerie

Es gibt sowohl den Komplex  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$  als auch  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Ebenso gibt es  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}[\text{PtCl}_6]^{2-}$  und  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{PtCl}_4]$ .

##### Polymerisationsisomerie

Es wird der Komplex mit der Summenformel:  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  betrachtet:

Als Monomer: (cis- und trans-Form; s.u.)  
Als Dimer:  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$  oder  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]$   
Als Trimer:  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]_2$  oder  $[\text{PtCl}_4][\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2$

##### Bindungsisomerie

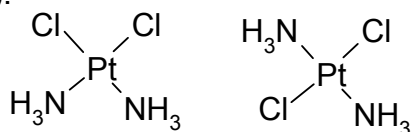
Bei ambienten Liganden besteht die Möglichkeit über verschiedene Atome an das Zentralatom zu binden. Beispielsweise kann Thiocyanat über den weichen Schwefel oder den harten Stickstoff an das Metallatom gebunden sein. Außerdem gibt es bei Cyanat und Nitrit diese Möglichkeit. Beispiel:



#### Konfigurationsisomerie (Stereoisomerie)

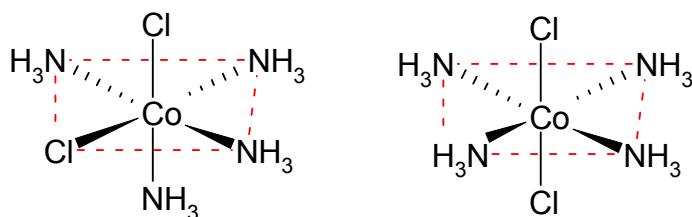
##### cis-trans-Isomerie

In quadratisch planaren Komplexen gibt es die Möglichkeit, dass  $a_1$  und  $a_2$  nebeneinander (cis) oder gegenüber liegen (trans):

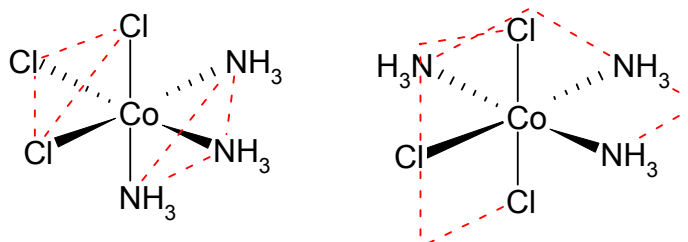


## Nebengruppenelemente

In einem oktaedrischen Komplex gibt es die obige Möglichkeit in der quadratischen Ebene. Dann gibt es aber auch den Fall, dass  $a_1$  oberhalb der Ebene und  $a_2$  in der Ebene liegt (cis) oder dass sie oberhalb und unterhalb der Ebene sind (trans):

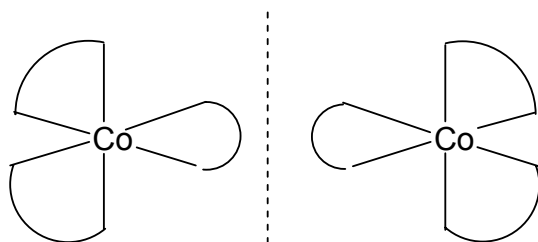


Außerdem gibt es im Oktaeder die spezielle Form der facial- und meridial-isomere. Bei der ersten Form liegen die jeweils drei gleichen Liganden in Flächen gegenüber. Bei der zweiten Form bilden die Liganden Ebenen die sich im Zentralatom schneiden:



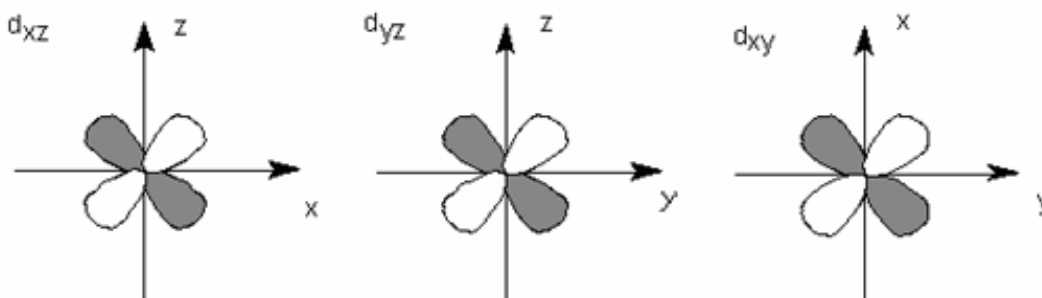
### Optische Isomerie

Hierbei handelt es sich um die Spiegelbildisomerie. Diese gibt es häufig bei Chelatkomplexen wie beim Tris(1,2-diaminoethan)cobalt(III)-Ion:

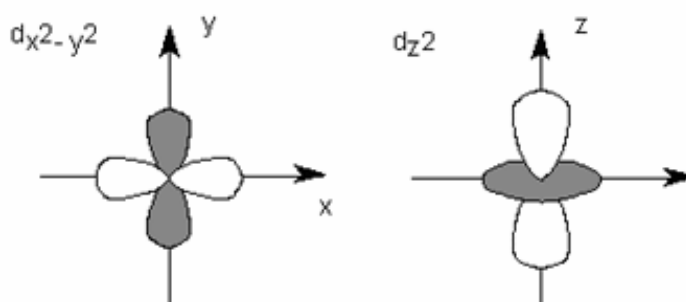


## Kristallfeldtheorie

### d-Orbitale



Beachte: Die Achsenbeschriftung ist unterschiedlich. Eigentlich liegen die Orbitale in einem dreidimensionalen Raum und sind ineinander „verschlungen“!



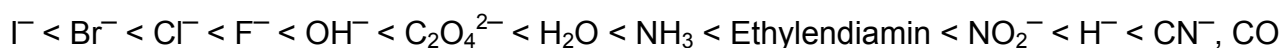
### Aufspaltung

Die fünf Orbitale liegen nun Verschieden zu den sich annähernden Liganden. Je nachdem wie sich die Liganden nähern (oktaedrisch, tetraedrisch, quadratisch planar) sind bestimmte Orbitale näher an den Liganden als die anderen. Sie werden aufgrund von elektrostatischer Abstoßung in ihrer Energie angehoben und die anderen etwas abgesenkt (nicht unter das Niveau, das aufgrund der kugel-symmetrischen Anordnung besteht).  $d_{z^2}$  und  $d_{x^2-y^2}$  sind bei oktaedrischen Komplexen besonders betroffen, weil sie auf den Achsen liegen. Beim tetraedrischen Fall sind  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$  energetisch höher, weil sie zwischen den Achsen liegen.

Diese Aufspaltung ist bei den unterschiedlichen Koordinations-Typen verschieden. Die Stärke der Aufspaltung hängt von der Ladung und Ordnungszahl des Metallions und vom Liganden ab.

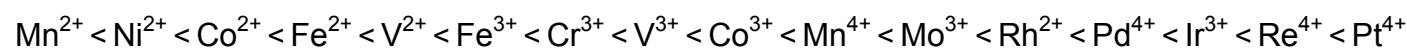
### Spektrochemische Reihe

In der spektrochemischen Reihe sind die Liganden nach der Größe der Aufspaltung sortiert:



### Metallionen

Für die Metallionen erhält man bei gleichen Liganden folgende Reihe:

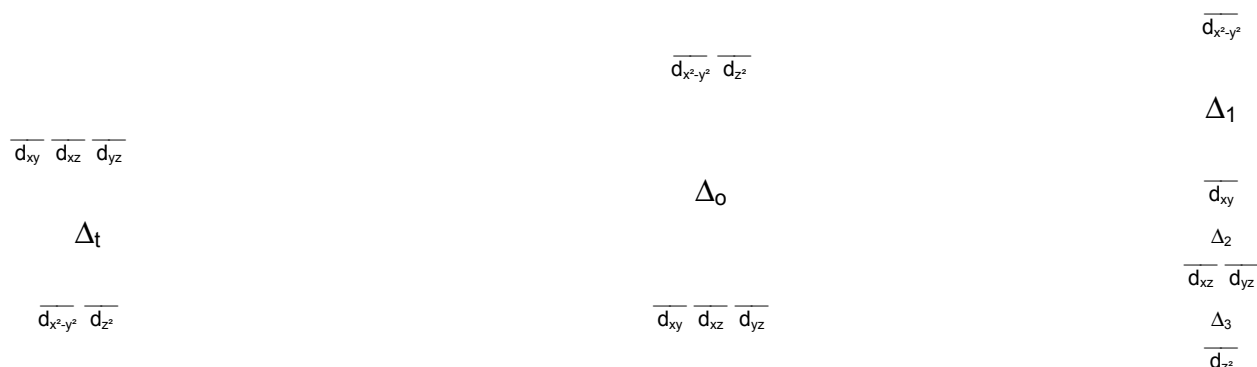


### Art der Aufspaltung

Vergleich von tetraedrisch

oktaedrisch

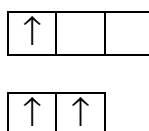
quadratisch planar



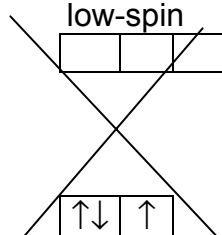
Das  $\Delta$  gibt die Differenz zwischen den verschiedenen Energieniveaus an. Der quadratisch planare Fall ist speziell. Nun gibt es die Möglichkeit des high-spin (Elektronen auch im energiereicheren Orbitalen) oder low-spin (Elektronen fallen in energieärmere Orbitalen zurück), wenn die Differenz der Energie sehr groß ist.

Bei tetraedrischen Komplexen ist für  $d^3$  bis  $d^6$  eine einigermaßen starke Aufspaltung gegeben und damit ein auch ein low-spin denkbar. In Wirklichkeit gibt es aber bei jeglicher Zahl von  $d$ -Elektronen nur high-spin Komplexe, da die Aufspaltung von starken Liganden auch bei  $d^3$ - bis  $d^6$ -Metallionen nicht ausreicht. Im Übrigen ist schon aus  $\Delta_t = \frac{4}{9} \Delta_o$  ersichtlich, dass  $\Delta_t$  nie sehr groß ist.

high-spin



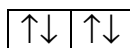
low-spin



Quadratisch planare Komplexe treten bei  $d^8$  auf, wenn  $\Delta_1$  so groß ist, dass die Spinpaarungsenergie kompensiert wird. Daraus folgt auch, dass es ein low-spin Komplex sein muss. Bei kleinerer Differenz, also mit schwächer aufspaltenden Liganden, wird ein oktaedrischer Komplex gebildet.



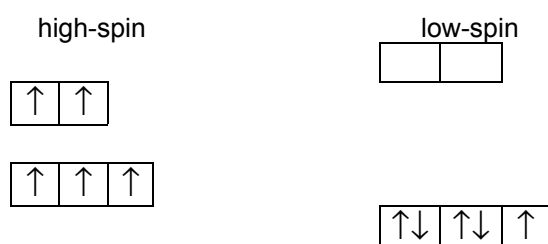
$\Delta_1$



Bei oktaedrischen Komplexen gibt es für  $d^1$ ,  $d^2$  und  $d^3$  keine Wahl zwischen low- und high-spin, weil alle in die energieärmeren Orbitale passen. Bei  $d^8$ ,  $d^9$  und  $d^{10}$  ist es umgekehrt. Die ersten 6 Elektronen füllen die energieärmeren Orbitale und die anderen sind jeweils in einem energiehöheren. Es können keine Elektronen in das energieärmere Niveau herabfallen. Es gibt also nur high-spin Komplexe.

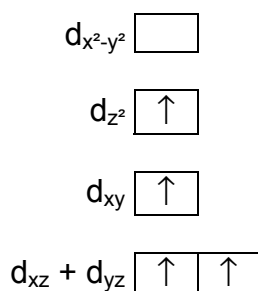
Für  $d^4$  bis  $d^7$  gibt es jedoch ein high- und low-spin Komplex. Wenn  $\Delta_o$  größer als die Spinpaarungsenergie ist, entsteht ein low-spin Komplex.

Ein Beispiel ist der Unterschied zwischen  $Mn(H_2O)_6^{2+}$  (high-spin) und  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  (low-spin):



### Jahn-Teller-Effekt

Es handelt sich hierbei um eine Verzerrung der Orbitale auf der z-Achse nach außen. Hierbei gewinnen die high-spin Komplexe der  $d^4$ - und  $d^9$ -Ionen und die low-spin Komplexe der  $d^7$ -Ionen Energie. Wie die Aufteilung der Orbitale ist wird am Beispiel  $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$  gezeigt:



Aufgrund der Verzerrung werden Orbitale mit z-Anteil energetisch günstiger. Das Elektron im  $d_{z^2}$ -Orbital bringt den Energiegewinn.

### Magnetische Eigenschaft

#### Magnetisches Moment

Um zu überprüfen, ob ein high-spin oder low-spin-Komplex vorliegt, kann man den magnetischen Moment des Komplexes messen. Vergleicht man diesen Wert mit einer Liste von theoretischen Werten, kann man zwischen high- und low-spin unterscheiden. Beispiel  $[\text{Mn}(\text{NCS})_6]^{4-}$ :

$$\mu_s = g \sqrt{S(S+1)} \quad \text{wobei } S \text{ für die Summe der ungepaarten Elektronen steht (Merke: Elektronen} = \frac{1}{2}\text{)} \\ \text{und } g \text{ der Lande-Faktor } 2,00023 \approx 2 \text{ ist}$$

Es handelt sich um einen  $d^5$  Komplex im Fall:

$$\text{- high-spin: } \mu_s = 2 \sqrt{\frac{5}{2}(\frac{5}{2}+1)} = 5,92$$

$$\text{- low-spin: } \mu_s = 2 \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)} = 1,73$$

Experimentell wurde 6,06 gemessen. Daraus folgt, dass es sich um einen high-spin Komplex handelt. Dies funktioniert auch bei den anderen Komplexen, wo es die zwei Möglichkeiten gibt.

#### Magnetismus

Diamagnetisch: sind alle Stoffe, die abgeschlossene Schalen oder Unterschalen haben und somit keine ungepaarten Elektronen.

Paramagnetisch: sind alle Stoffe die ungepaarte Elektronen haben und somit  $\mu_s \neq 0$ .

Ferromagnetisch: Unterhalb der Curie-Temperatur erfolgt eine parallele Kopplung der Spins benachbarter Atome. Beispiele: Fe, Co, Ni, Tb, Dy, Gd,  $\text{CrO}_2$ .

Ferrimagnetisch: Unterhalb einer charakteristischen Temperatur erfolgt eine antiparallele Kopplung verschieden großer Spinnmomente.

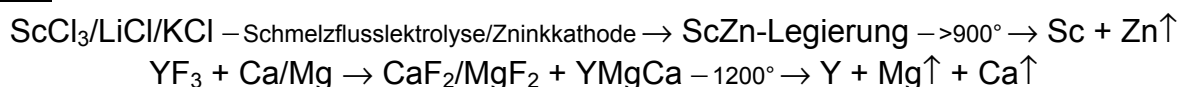
Antiferromagnetisch: Unterhalb der Néel-Temperatur erfolgt eine spontane antiparallele Kopplung.

#### Farbe

Absorption von bestimmten Wellenlängen des Lichtes führen zur Färbung von Komplexen. Durch die Energie dieser Wellenlänge werden Elektronen in ein Orbital mit höheren Energieniveau angehoben. Welche Wellenlänge des Lichtes absorbiert wird hängt von der Größe der Differenz zwischen den verschiedenen Energieniveaus ab. Die Farbe des Komplex entspricht der Komplementärfarbe der Absorbierten Wellenlänge.

### 3. Nebengruppe (auch 3. nach IUPAC): Scandium, Yttrium, Lanthan (und Actinium) s<sup>2</sup>d<sup>1</sup> häufigste Oxidationszahl +3

#### Darstellung



#### Eigenschaften

Die Metalle kommen nur im ppm-Bereich in der Erdkruste vor. Scandium ist das einzige Element, dass von der Oxidationsstufe +3 mal abweicht: Sc<sub>7</sub>Cl<sub>10</sub> oder Sc<sub>5</sub>Cl<sub>8</sub>.

Beim Verbrennen entstehen die Oxide:

Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit der Koordinationszahl 6 und La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit 7.

Die typischen KZ sind bei Sc 6, Y 8 und bei La gar 12.

Die Oxide bilden die Hydroxide Sc(OH)<sub>3</sub>, Y(OH)<sub>3</sub> und La(OH)<sub>3</sub>, welche in dieser Reihenfolge von amphoter bis stark basisch wirken. Was an der Zunahme der Ionenradien liegt. Scandium ist nicht nur in Amphoterie seiner Oxide dem Aluminium ähnlich.

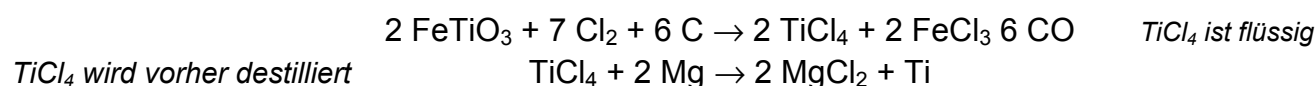
Die Neigung zur Komplexbildung ist in dieser Gruppe noch gering.

Die Hydride können den elektrischen Strom leiten, da ein Leitungsband besteht.

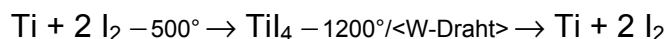
### 4. Nebengruppe (auch 4. nach IUPAC): Titan, Zirkonium, Hafnium (und Rutherfordium) s<sup>2</sup>d<sup>2</sup> häufigste Oxidationszahl +4

#### Darstellung

Kohlenstoff ist hierbei als Reduktionsmittel ungeeignet, weil sich Carbide bilden würden. Statt dessen wird durch reduzierende Chlorierung und anschließendem Kroll-Verfahren Titan gewonnen:



Reineres Titan erhält man nach dem van-Arkel-de-Boer-Prozess:



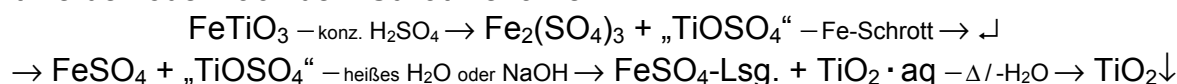
Ganz analog können Zirkonium und Hafnium gewonnen werden.

#### Titan

##### Oxide

Es gibt neben dem TiO<sub>2</sub>, dem wichtigsten Oxid des Titan, auch noch TiO, NaCl-Struktur, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Korund-Struktur und Oxide nicht stöchiometrischer Zusammensetzung.

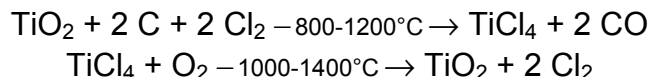
Titandioxid ist ein bedeutendes Weißpigment. Es kann durch Verbrennen von gereinigtem Titan hergestellt werden oder nach dem Sulfat-Verfahren:



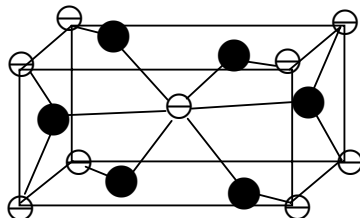


## Nebengruppenelemente

Die Reinigung des  $\text{TiO}_2$  läuft über ein Chlorid-Verfahren und anschließendem suberem Verbrennen:



$\text{TiO}_2$  ist in drei Modifikationen bekannt: Rutil, Anatas und Brookit. In allen drei ist  $\text{Ti}^{4+}$  von  $\text{O}^{2-}$  oktaedrisch umgeben. Titandioxid ist bis zum Schmelzpunkt von  $1855^\circ$  thermisch stabil:



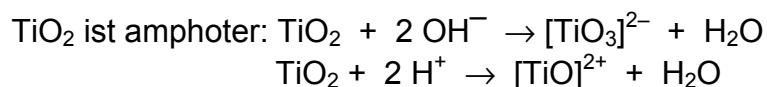
Ti:  $\ominus$   
O:  $\bullet$

Rutil-Struktur  
*thermisch stabilste Form*

$\text{TiO}_2$  bildet mit vielen Metalloxiden Doppeloxide. Dabei unterscheiden sich die Strukturen, wenn der Radius des zweiten Metallions  $\text{Ti}^{4+}$  entspricht oder größer ist:

$\text{Me}^{2+} \approx \text{Ti}^{4+}$ : Ilmit:  $\text{MeTiO}_3$  mit  $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$  entspricht der Korund-Struktur

$\text{Me}^{2+} > \text{Ti}^{4+}$ : Perowskit:  $\text{MeTiO}_3$  mit  $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  Ti oktaedr. u. Me kubokt. von O umgeben



### Halogenide

$\text{TiF}_4$  wird aus  $\text{TiCl}_4$  und wasserfreien HF hergestellt und ist ein Polymer mit KZ=6  
 $\text{Ti}(\text{Cl}/\text{Br}/\text{I})_4$  werden wie oben mit Kohlenstoff und dem Halogen hergestellt und sind

molekular tetraedrisch,  $\text{TiCl}_4$  ist flüssig, die anderen Verbindungen sind fest  
 $\text{TiHal}_3$ : werden aus dem Tetrahalogenid mit  $\text{AlR}_3$  (mit R = i-Butyl oder Ethyl) hergestellt, sie sind alle kristallin und sublimieren anstatt zu schmelzen

$\text{Ti}(\text{Cl}/\text{Br}/\text{I})_2$ : sie werden trocken aus dem Tetrahalogenid und Titan synthetisiert; (Strkt.  $\text{CdI}_2$ )

In wässriger Lösung sind keine reinen Ti(IV)-Salze bekannt. Es bilden sich immer Oxosalze, wie in  $\text{TiOSO}_4$ . In diesem Fall liegt auch  $\text{TiO}^{2+}$  nicht rein vor sondern als Polymer.

### Eigenschaften von Zr und Hf

Die Oxide sind basischer als bei Titan und haben eine höhere Koordinationszahl. Es sind Die Halogenide mit dem Typ  $\text{MeX}_4$ ,  $\text{MeX}_3$ ,  $\text{MeX}_2$  und auch  $\text{MeX}$  bekannt. Im Unterschied zu  $\text{Ti}^{3+}$  sind die Ionen mit der Oxidationszahl +3 in wässriger Lösung nicht bekannt.

Hafnium hat eine doppelt so hohe Dichte wie Zirkonium (~13 zu ~6,5), was an den Lanthanoiden davor liegt. Aufgrund dieser Kontraktion sind aber die Radien der Ionen so ähnlich, dass die Chemie dieser Elemente nahe zu identisch ist.

## 5. Nebengruppe (auch 5. nach IUPAC): Vanadium, Niob, Tantal (und Dubnium)

$s^2d^3$  häufigste Oxidationszahl +5

### Darstellung



Niob und Tantal werden durch Aufschluss der Erze mit HF-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Gemisch in die Heptafluorokomplexsäuren (H<sub>2</sub>(Nb,Ta)F<sub>7</sub>) umgewandelt. Durch eine Schmelzflusselektrolyse wird das Metall gewonnen. Niob kann außerdem aus Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aluminothermisch gewonnen werden.

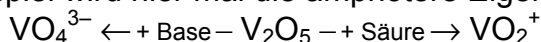
### Oxide

#### Vanadium

Es gibt wie bei Titan sehr viele Oxide in verschiedenen Oxidationsstufen:

V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	amphoter	KZ=5; quadratisch pyramidal ( <i>entsteht bei einfacher Oxidation</i> )
VO <sub>2</sub>		verzerrte Rutil-Struktur, wegen d <sup>1</sup> ist es paramagnetisch, unter 70° wird es aber aufgrund von V-V-Wechselwirkungen diamagnetisch
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	basisch	Korund-Struktur, ab 170 K Übergang vom Isolator zu metallischen Leiter
VO		NaCl-Struktur, metallisch

Als Beispiel wird hier mal die amphotere Eigenschaft des Vanadium(V)-Oxids betrachtet:



Dazwischen treten Isopolyanionen wie HVO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HV<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>3-</sup> und hauptsächlich V<sub>10</sub>O<sub>23</sub><sup>6-</sup> bei pH = 2–6.

#### Niob und Tantal

Es sind die Strukturen Me<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MeO<sub>2</sub> und NbO bekannt. MeO<sub>2</sub> kristallisiert in einer verzerrten Rutil-Struktur aus. NbO bildet Nb<sub>6</sub>-Cluster, wobei die Nb-Atome oktaedrisch angeordnet sind und die Kanten mit O-Atomen überbrückt sind. Me<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ist schwerer zu reduzierende als V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### Halogenide

#### Vanadium

VF <sub>5</sub>	Smp. 20°; fest aus Ketten mit VF <sub>6</sub> -Oktern	Synthese aus den Elementen
VF <sub>4</sub>	polymerer Feststoff KZ = 6	
V(Cl/Br/I) <sub>4</sub>	molekular; Zersetzungspkt. von VBr <sub>4</sub> ist bei -23°	
VF <sub>3</sub>	paramagnetisch, polymer KZ=6	aus VCl <sub>3</sub> + HF
V(Cl/Br/I) <sub>3</sub>		Synthese aus den Elementen
VHal <sub>2</sub>	VF <sub>2</sub> Rutil, die anderen CdI <sub>2</sub>	durch Reduktion von VHal <sub>2</sub>

#### Niob und Tantal

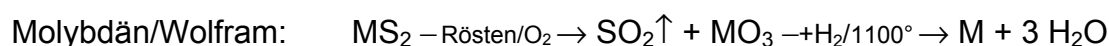
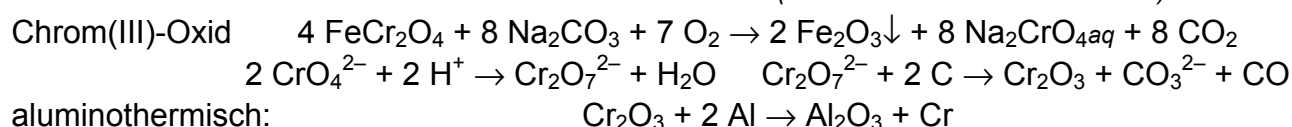
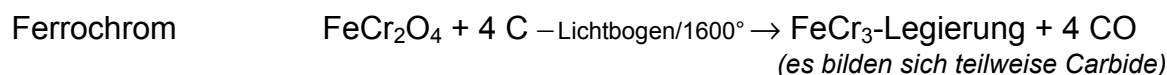
MF <sub>5</sub>	fest, Tetramere mit KZ=6
M(Cl/Br/I) <sub>5</sub>	fest, Dimere mit KZ=6
NbF <sub>4</sub>	Schichtstruktur aus NdF <sub>6</sub> -Oktern
M(Cl/Br/I) <sub>4</sub>	fest, aus Ketten von MX <sub>6</sub> -Oktern; die Metalle sind so dicht, das WW auftreten, der Paramagnetismus aufgrund von d <sup>1</sup> wird dadurch aufgehoben

Die Halogenide mit niedriger Oxidationszahl bilden Cluster mit Metall-Metall-Bindung. Beispiele sind  $M_6X_{14}$ ,  $M_6X_{15}$  oder  $Nb_6I_{11}$ . Sie sind aus oktaedrischen Clustern aufgebaut und durch die Halogenid-ionen dreidimensional verknüpft.

In wässriger Lösung liegen Niob und Tantal ausschließlich in der Oxidationszahl +5 vor!

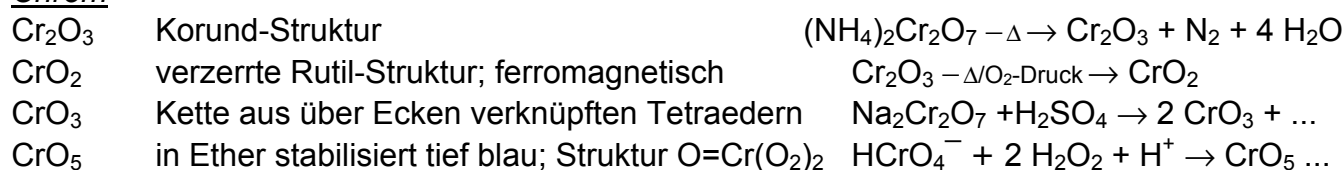
### 6. Nebengruppe (auch 6. nach IUPAC): Chrom, Molybdän, Wolfram (und Seeborgium) $s^1d^5$ (W: $s^2d^4$ ) häufigste Oxidationszahl +6 (Cr: +3)

#### Darstellung

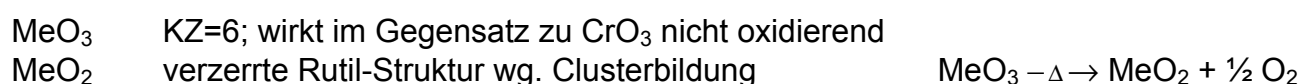


#### Oxide

##### Chrom



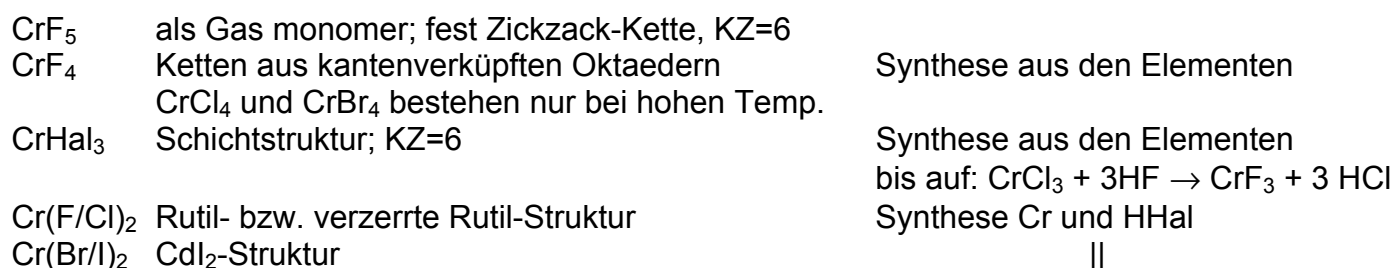
##### Molybdän und Wolfram



Beim Versetzen von  $MeO_3$  mit alkalischen Lösungen bilden sich die tetraedrischen Ionen  $MeO_4^{2-}$ . In saurer Lösung bilden sich dann komplexe Ionen, die Polyanionen, wie  $[Mo_8O_{26}]^{4-}$  oder  $[Mo_{36}O_{112}]^{8-}$ . Wenn solche Molybdat- oder Wolframat-Lösungen mit Reduktionsmitteln versetzt werden, erhält man Molybdänblau oder Wolframblau.

#### Halogenide

##### Chrom



### Molybdän und Wolfram

$\text{MF}_6$	monomer, KZ=6
$\text{W}(\text{Cl}/\text{Br}/\text{I})_6$	
$\text{M}(\text{F}/\text{Cl})_5$	tetramer bzw. dimer
$\text{M}(\text{Cl}/\text{Br}/\text{I})_3$	bei Mo wie bei Cr; bei W hexamere Struktur mit $\text{W}_6$ -Cluster
$\text{M}(\text{Cl}/\text{Br}/\text{I})_2$	Bildung von $\text{M}_6$ -Clustern durch $[\text{M}_6\text{X}_8]^{4+}[\text{4X}]$

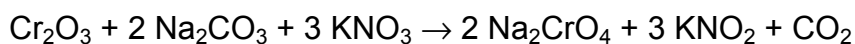
Beispiele für Metall-Metall-Wechselwirkung:

Die Ionen  $[\text{M}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ , die aus trimeren Chloriden der Metalle gewonnen werden, unterscheiden sich in der Hinsicht, dass bei  $\text{M} = \text{Cr}$  ein paramagnetischer und bei  $\text{M} = \text{W}$  ein diamagnetischer Komplex vorliegt. Dies liegt an dem in einer Gruppe im kleiner werdenden Abstand zwischen den Metallen in solchen Komplexverbindungen. Wolfram bildet hier eine Dreifachbindung aus.

Chrom vermag in  $\text{Cr}(\text{II})$ -Komplexen eine Vierfachbindung untereinander auszubilden.

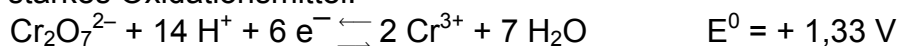
### Chromat und Dichromat

Man erhält Chromat durch eine Oxidationschmelze des Chrom(III)-Oxids:

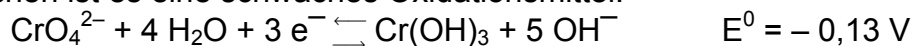


Bei hohen pH-Werten liegt vor allem  $\text{CrO}_4^{2-}$  vor. Von  $\text{pH} = 4 - 2$  liegt Dichromat mit  $\text{HCrO}_4^-$  im Gleichgewicht. Unter  $\text{pH} = 2$  liegt die Chromsäure  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  vor.

Im sauren ist Chromat ein starkes Oxidationsmittel:



Im neutralen und basischen ist es ein schwaches Oxidationsmittel:

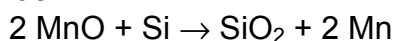


Chromat bildet mit  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  und  $\text{Ag}^+$  spezifische Niederschläge.

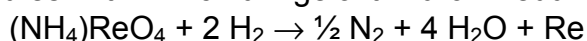
## **7. Nebengruppe (auch 7. nach IUPAC): Mangan, Technetium, Rhenium (und Bohrium)** **$s^2d^5$ häufigste Oxidationszahl +7 (Mn: +2)**

### Darstellung

Mangan kann neben dem aluminothermischen und hydrolytischen Verfahren auch durch Reduktion mit Silicium hergestellt werden:



Rhenium fällt bei der Röstung von  $\text{MoS}_2$  als  $\text{Re}_2\text{O}_7$  an. Dieses lässt sich als  $\text{ReO}_4^-$  in Wasser lösen. Um es abzutrennen wird es mit Ammonium gefällt. Durch Reduktion mit  $\text{H}_2$  entsteht Re:



Technetium ist wie der Name schon sagt nur künstlich (technisch) herstellbar.

Es ist ein  $\beta$ -Strahler.

### Sauerstoffverbindungen

#### Mangan

Mangan kommt in allen Oxidationszahlen von +7 bis +2 in Oxoverbindungen vor:

$\text{MnO}_4^-$  im stark alkalischen ist es grün:  $\text{MnO}_4^{2-}$   
im neutralen bis schwach basischen braun:  $\text{MnO}_2$   
im sauren wird es farblos:  $\text{Mn}^{2+}$   
mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bildet sich das Anhydrid:  $\text{Mn}_2\text{O}_7$

Synthese:  $2 \text{MnO}_2 + 6 \text{OH}^- + \frac{1}{2} \text{O}_2 \xrightarrow{-390-400^\circ} 2 \text{MnO}_4^{3-} + 3 \text{H}_2\text{O}$   
 $2 \text{MnO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \xrightarrow{-180-220^\circ} 2 \text{MnO}_4^{2-} + 2 \text{OH}^-$   
 $\text{MnO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Elektrolyse}/<12\% \text{ige KOH}} \text{MnO}_4^- + \text{OH}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2$

$\text{MnO}_4^{2-}$  Disproportioniert in Lösung, wenn sie nicht stark alkalisch ist, zu  $\text{MnO}_2$  und  $\text{MnO}_4^-$   
Synthese: Durch Oxidationsschmelze mit Soda/Nitrat  
 $\text{Mn}^{2+} + 2 \text{NO}_3^- + 2 \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-} + 2 \text{NO}_2^- + 2 \text{CO}_2 \uparrow$   
Es ist nur in stark alkalischer Lösung beständig

$\text{MnO}_4^{3-}$   $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{MnO}_4^{3-} + 2 \text{H}^+$   
Disproportioniert in Lösung zu  $\text{MnO}_4^{2-}$  und  $\text{MnO}_2$

$\text{MnO}_2$  Braustein; Rutil-Struktur;  $\text{Mn}^{4+}$  in wässrige Lösung ist unbekannt  
es wird immer zu  $\text{Mn}^{2+}$  reduziert

$\text{Mn}_2\text{O}_3$  Als einziges  $\text{M}_2\text{O}_3$  der Übergangsmetalle hat es nicht die Korund-Struktur,  
sondern ist verzerrt oktaedrisch aufgebaut (Jahn-Teller)  
es entsteht beim Oxidieren von  $\text{MnO}_2$  bei  $500 - 600^\circ \text{C}$   
wenn es bis  $900^\circ \text{C}$  erhitzt wird entsteht das Spinell  $\text{Mn}_3\text{O}_4$

$\text{MnO}$  ist das beständigste Oxid und liegt in der NaCl-Struktur vor.

#### Rhenium

Im Unterschied zu Mangan bildet Rhenium nicht Oxide mit der Oxidationsstufe +2 und +3. Die Beständigkeit ist außerdem genau umgekehrt.

$\text{Re}_2\text{O}_7$  nicht oxidierend; kristallisiert in einer Schichtstruktur. Beständigstes Oxid.

$\text{ReO}_3$  Perouskit-Struktur (wie  $\text{CaTiO}_3$  ohne  $\text{Ca}^{2+}$ ) KZ=6  
Synthese: Reduktion von  $\text{Re}_2\text{O}_7$  mit z.B. CO

$\text{Re}_2\text{O}_5$  disproportioniert ab  $200^\circ \text{C}$

$\text{ReO}_2$  verzerrte Rutil-Struktur; man erhält es durch Reduktion von Rhenat(VII) ( $\text{MeReO}_4$ )

### Halogenide

#### Mangan

$\text{MnF}_4$	instabil über der Raumtemperatur	Synthese aus den Elementen
$\text{MnF}_3$	Feststoff; KZ=6; hydrolysiert in $\text{H}_2\text{O}$	
$\text{MnCl}_3$	Zerfällt oberhalb $-40^\circ \text{C}$	
$\text{MnHal}_2$	Fluorid: Rutil; $\text{MnCl}_2$ : $\text{CdCl}_2$ - und $\text{Mn}(\text{Br/I})_2$ : $\text{CdI}_2$ -Struktur Das Chlorid bildet Kristallhydrate in denen $\text{Mn}(\text{II})$ oktaedrisch von $\text{H}_2\text{O}$ und Cl koordiniert ist	Synthese $\text{Mn} + \text{HF}$ bzw. $\text{HCl}$ Br, I aus den Elementen

### Rhenium

$\text{ReF}_7$  ist das einzige thermisch stabile Heptahalogenid der Übergangsmetalle  
 $\text{Re}(\text{F}/\text{Cl})_6$ ,  $\text{Re}(\text{F}/\text{Cl}/\text{Br})_5$  können aus den Elementen hergestellt werden und sind flüchtig.  
 $\text{ReHal}_4$  Beispiel Chlorid: Ketten von  $\text{Re}_2\text{Cl}_9$  über Cl verbunden      Synthese aus  $\text{ReCl}_3$  und  $\text{ReCl}_5$

$\text{Re}(\text{Cl}/\text{Br}/\text{I})_3$  ist am interessantesten. Es bildet Trimere, wobei  $\text{Rr}_3$ -Cluster gebildet werden. Sie sind dreieckig und Rhenium bildet hier Doppelbindungen aus. Die Halogenidionen sind tetraedrisch verzerrt um jedes Rheniumatom angeordnet, wobei die Rheniumbindungen noch mal über Halogenatome überbrückt sind. An den Rheniumatomen können sich Liganden wie  $\text{H}_2\text{O}$ , Pyridin oder auch Halogenide anlagern. Rhenium(III)-Chlorid bildet außerdem  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Komplexe wo Rhenium eine Vierfachbindung ausbildet.

Also, wie in der 5. und 6. Nebengruppe bilden auch hier die schwereren Elemente Cluster aus, um Verbindungen mit niedriger Oxidationszahl zu stabilisieren.

### 8. Nebengruppe (auch 8. nach IUPAC): Eisen, Ruthenium, Osmium (und Hassium)

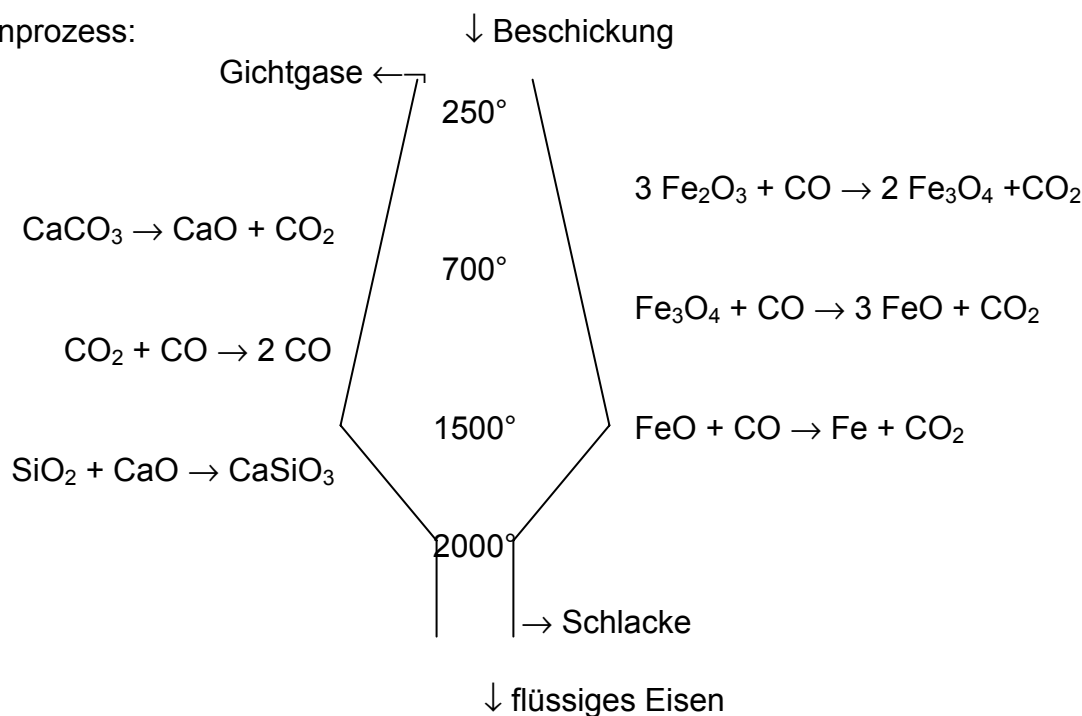
$s^2d^6$  (Ru:  $s^1d^7$ ) häufigste Oxidationszahl Fe: +3; Ru: +3, +4; Os: +4

*Fe ist Co und Ni ähnlich*

#### Darstellung

##### Eisen

Hochofenprozess:



Beschickung: Koks, Erz,  $\text{CaCO}_3$  oder  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Gichtgase:  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  (Heizen den Prozess)

Schlacke: Kalk und Gangart (z.B. muss  $\text{CaCO}_3$  zugemengt sein wenn Silicate anwesend sind)

### Ruthenium und Osmium

Fallen bei der oxidierenden Destillation von Platin als Tetraoxide aus.

**Oxide**

**Eisen**

FeO	bei Raumtemperatur instabil, NaCl-Struktur	Synthese: $\text{FeC}_2\text{O}_4 - 575^\circ \rightarrow \text{FeO}$
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Spinel FeOFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , kubisch-dichteste KP Fe <sup>3+</sup> in 1/2 der Oktaeder-, Fe <sup>2+</sup> in 1/8 der Tetraeder-Lücken Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ist ferrimagnetisch	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 1400^\circ / -\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α-Form: Korund, β-Form: Spinellstruktur	$2 \text{Fe}(\text{OH})_3 - \Delta / -\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$

**Ruthenium und Osmium**

MO <sub>2</sub>	Rutilstruktur	Synthesen: $\text{Ru} + \text{O}_2 - 1000^\circ \rightarrow \text{RuO}_2$	$\text{Os} + 2 \text{NO} - 650^\circ \rightarrow \text{OsO}_2 + \text{N}_2$
MO <sub>4</sub>	Kristalle aus tetraedrischen Molekülen, bei ~30° schmelzen und über ~100° sieden sie Synthese: das Osmiumoxid erhält man durch Erhitzen an der Luft, das Rutheniumoxid muss man mit sehr starken Oxidationsmitteln herstellen		

**Halogenide**

**Eisen**

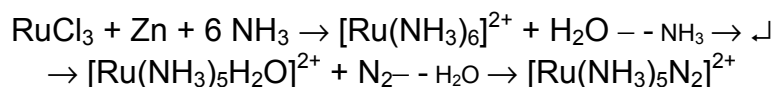
FeHal <sub>3</sub>	F: KZ=6; Cl,Br: wie AlCl <sub>3</sub> (kub.-dicht. KP); FeI <sub>3</sub> → FeI <sub>2</sub> + 1/2 I <sub>2</sub> , in H <sub>2</sub> O oxidiert Fe <sup>3+</sup> Iodid Synthese: aus den Elementen
FeHal <sub>2</sub>	F: Rutil-; Cl: CdCl <sub>2</sub> -; Br,I: CdI <sub>2</sub> -Struktur Synthese: aus dem Fe + HHal bzw. I <sub>2</sub>

**Ruthenium und Osmium**

Es gibt zahlreiche Halogenide, die teilweise noch unzureichend untersucht sind:

OsF <sub>7</sub>	pentagonal bipyramidal	
MF <sub>6</sub>	oktaedrische Moleküle	
MF <sub>5</sub>	Tetramere (s. (Nb/Ta)F <sub>5</sub> )	
OsCl <sub>5</sub>		
RuCl <sub>3</sub>	mit Kristallwasser oktaedrisch	Synthese: aus den Elementen

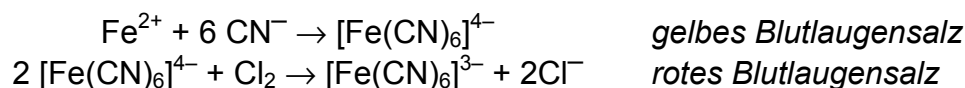
Man kennt eine Vielzahl von Komplexverbindungen, hier ein paar Beispiele mit Ru(II):  
*unstöchiometrisch:*



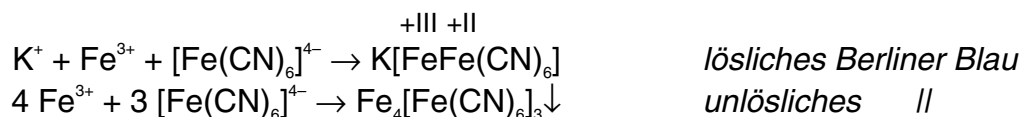
Ruthenium bildet einen oktaedrischen Komplex mit N<sub>2</sub>. Es können sich auch Dimerer mit Stickstoff als Brücke bilden.

Allgemein sind Komplexe mit R(II), Os(II) oder Ru(III), Os(III) oktaedrische und low-spin.

**Cyanide des Eisens**



Das gelbe ist beständiger als das rote, weil hier 18 im Vergleich zu 17 Bindungselektronen zur Verfügung stehen.

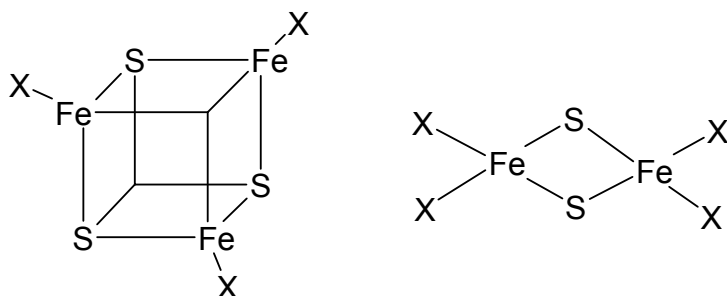


Das Berliner Blau besteht aus kubischen Kristallstrukturen, wobei an jeder Ecke Eisen sitzt und zwar immer so, dass Fe<sup>3+</sup> über Cyanid mit Fe<sup>2+</sup> verbunden ist: Fe<sup>3+</sup>|N≡C|Fe<sup>2+</sup>

**Schwefelverbindungen des Eisen**

FeS            NiAs-Struktur  
FeS<sub>2</sub>        kommt in der Natur als Pyrit vor

Eisen-Schwefel-Cluster:



X = SR, Cl, Br, I. Die Cluster sind strukturell analog den aktiven Zentren von Redoxsystemen in biologischen Systemen.

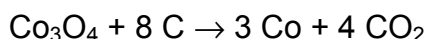
**8. Nebengruppe (9. nach IUPAC): Cobalt, Rhodium, Iridium (und Meitnerium)**

s<sup>2</sup>d<sup>7</sup> (Rh: s<sup>1</sup>d<sup>8</sup>) häufigste Oxidationszahl Co: +2; Rh: +3, +1; Ir: +4, +1

*Co ist Fe und Ni ähnlich*

**Darstellung**

**Cobalt**



Eigenschaften von Cobalt sind Ferromagnetismus, Beimengung bei Widia (WC) härten dieses und in der Keramik wirkt er als blauer Farbstoff.

**Rhodium und Iridium**

Rh und Ir fallen ebenso wie Ru und Os bei der Synthese von Pt in Verbindungen an. Wie die genaue Herstellung geht, habe ich noch nicht herausgefunden.



### Oxide

#### Cobalt

CoO	NaCl-Struktur ( <i>ist im Cobaltglas</i> )	Synthese: verbrennen an der Luft
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	normaler Spinell: CoOCo <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$3 \text{ CoO} + \frac{1}{2} \text{ O}_2 \xrightarrow{-400-500^\circ} \text{ Co}_3\text{O}_4$

#### Rhodium und Iridium

MO <sub>2</sub>	Rutil-Struktur	Synthese: $\text{Rh}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{ O}_2 \xrightarrow{-\Delta} 2 \text{ RhO}_2$ ; $\text{Ir} + \text{O}_2 \xrightarrow{-\Delta} \text{ IrO}_2$
M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Korund-Struktur	$2 \text{ Rh} + \frac{3}{2} \text{ O}_2 \xrightarrow{-600^\circ} \text{ Rh}_2\text{O}_3$ ; $\text{Ir}_2\text{O}_3$ <i>ist immer unrein und leicht oxidierbar</i>

### Halogenide

#### Cobalt

CoF<sub>3</sub> sehr reaktionsfreudig: Oxidiert H<sub>2</sub>O unter O<sub>2</sub>- und Co(II)-Entwicklung

CoHal <sub>2</sub>	F: Rutil; Cl: CdCl <sub>2</sub> ; Br/I: CdI <sub>2</sub> aus Co(II)-Chlorid-Lösungen kristallisiert [Co(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]Cl <sub>2</sub> aus	Synthese: aus den Elementen bzw. CoCl <sub>2</sub> + HF
--------------------	---	---

#### Rhodium und Iridium

MF <sub>6</sub>	oktaedrisch
MF <sub>5</sub>	Tetramer
MF <sub>4</sub>	Ketten; KZ = 6
MHal <sub>3</sub>	es sind mit allen Halogenen Verbindungen bekannt, sie sind wasserunlöslich

### andere Verbindungen

#### Cobalt

Cobalt bildet außerdem die Sulfide: CoS, das sich in HCl löst und luftempfindlich ist, Co<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, das bei altern von CoS über die zwischenzeitliche Verbindung „CoOHS“ entsteht und CoS<sub>2</sub>, das wie Pyrit ist.

#### Wilkinson-Katalysator

Rhodium bildet mit Triphenylphosphan den Komplex RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, wobei Rhodium als d<sup>8</sup>-Ion quadratisch planar ist. Dieser Komplex kann H<sub>2</sub> addieren, dabei wird Rhodium von Rh(I) zu Rh(III) und PPh<sub>3</sub> wird abgegeben. Mit dieser neuen Verbindung können Alkene hydriert werden.

### Komplexe

#### Cobalt

Kobalt bildet als Co(III) kinetisch sehr stabile Komplexe, inerte. Als Co(II) dagegen sind die Komplexe sehr instabil, labil. Die Co<sup>3+</sup>-Ionen sind d<sup>6</sup>-konfiguriert, auch mit schwachen Liganden werden low-spin Komplexe gebildet (ein Ausnahme ist z.B. CoF<sub>6</sub><sup>2-</sup>, high-spin, paramagnetisch). Co(III) sind fast alle oktaedrisch gebaut. Co(II) bildet auch einige tetraedrische Komplexe.

Oktaedrisch:	[Co(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup> , [Co(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> , [Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> , [Co(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>
Tetraedrisch	[CoX <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> mit X = Cl, Br, I, SCN, OH

Rhodium bildet vor allem Komplexe mit der Oxidationsstufe +3. Iridium bevorzugt Komplexe als Ir<sup>4+</sup>. Bei Komplexen von Rh(I) und Ir(I) sind π-Akzeptorliganden notwendig. Diese Komplexe sind außerdem quadratisch planar (d<sup>8</sup>).

**8. Nebengruppe (10. nach IUPAC): Nickel, Palladium, Platin (und Darmstadtium)**

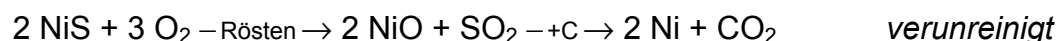
**Konfiguration und häufigste Oxidationszahl**

Ni:  $s^2d^8$ , +2; Pd:  $s^0d^{10}$ , +2; Pt:  $s^1d^9$ , +4, +2

*Ni ist Fe und Co ähnlich*

**Darstellung**

Nickel



Reinigung:



Mond-Prozess



Platin

Die Platinherstellung ist sehr teuer und kompliziert. Man kann z.B. die Rückstände des Mond-Prozesses verwenden. In Königswasser können andere Verbindungen abgetrennt werden. Durch Ausnutzen der verschiedenen Löslichkeitsprodukte von Verbindungen kann das Platin weiter gereinigt werden.

Palladium

Palladium fällt bei der Platinherstellung an. Genaueres habe ich noch nicht gefunden.

**Sauerstoffverbindungen**

Nickel

NiO NaCl-Struktur, thermisch stabil, wasserunlöslich

Synthese: thermische Zersetzung von Ni(II)-Salzen (Ni(OH)<sub>2</sub>)

Ni(OH)<sub>2</sub> durch Fällung von Ni<sup>2+</sup> mit Laugen

NiO(OH) entsteht bei der Oxidation von alkalischer Ni(II)-Lösungen

NiO<sub>2</sub> ist unbeständig und ein starkes Oxidationsmittel

Palladium

PdO KZ=4; quadratisch planar am Pd, tetraedrisch am O durch Starkes Erhitzen

PdO<sub>2</sub> Rutil-Struktur; sehr unbeständig, zerfällt über 200° C in PdO und O<sub>2</sub>

Platin

PtO ist nicht bekannt, aber das Dioxid (Rutil-Struktur), das aus wässriger PtCl<sub>4</sub>-Lösung mit OH<sup>-</sup> ausfällt. PtO<sub>2</sub> ist amphoter.

**Halogenide**

Nickel

NiF<sub>3</sub> wenig beständig

NiHal<sub>3</sub> es sind wasserfrei und als Hydrate alle bekannt

### Palladium und Platin

PtF <sub>6</sub>	sehr starkes Oxidationsmittel (s. Edelgase)
PtF <sub>5</sub>	auch sehr reaktiv; tetramere Struktur
PdF <sub>4</sub>	einziges Tetrahalogenid des Palladiums
PtHal <sub>4</sub>	mit allen Halogenen bekannt
PdHal <sub>2</sub>	F: Rutil, Cl: α-Struktur: Ketten, β-Struktur: Pd <sub>6</sub> -Cluster, Cl als Brücken; Bromid, Iodid wie α-Form?
PtHal <sub>2</sub>	Cl: α-Struktur: bildet das Ion [PtCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> in H <sub>2</sub> O, β-Struktur: isotyp zu Pd; Bromid, Iodid wie α-Form?

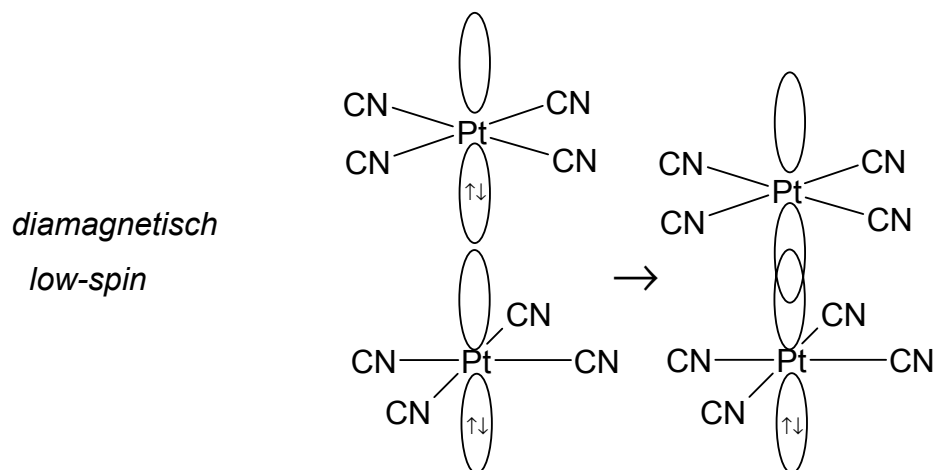
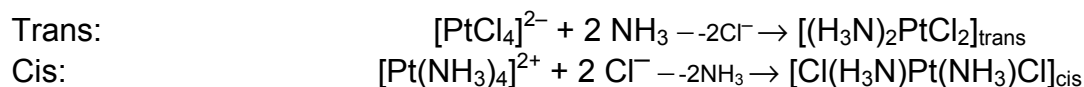
### Komplexe

#### Nickel

Je nach dem wie stark der Ligand aufspaltet und um welchen es sich handelt entstehen sehr viel verschiedene Koordination von Komplexen. Ein paar Beispiele:

Oktaedrisch:	[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> [Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> [Ni(en) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	
quadratisch planar:	[Ni(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> Ni(Dimethylglyoximat) <sub>2</sub>	<i>diamagnetisch</i>
tetraedrisch:	[NiX <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> mit X = Cl, Br, I	
quadratisch pyramidal	[Ni(CN) <sub>5</sub> ] <sup>3-</sup>	<i>bei Cyanidüberschuss</i>

#### Platin

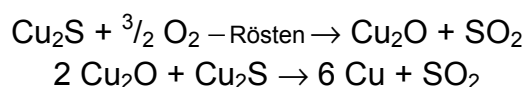


K<sub>2</sub>[Pt(CN)<sub>4</sub>] · 3H<sub>2</sub>O bildet Ketten, die durch Oxidation in K<sub>1,75</sub>[Pt(CN)<sub>4</sub>] · 1,5H<sub>2</sub>O oder K<sub>2</sub>[Pt(CN)<sub>4</sub>]Cl<sub>0,3</sub> · 3H<sub>2</sub>O überführt werden können. Diese Verbindungen leiten aufgrund von kurzem Pt-Abstand dann auch eindimensional den elektrischen Strom.

**1. Nebengruppe (11. nach IUPAC): Kupfer, Cu; Silber, Ag; Gold, Au**  
**s<sup>1</sup>d<sup>10</sup>; häufigste Oxidationszahl: Cu: +2, Ag: +1, Au: +3**

**Darstellung**

Kupfer



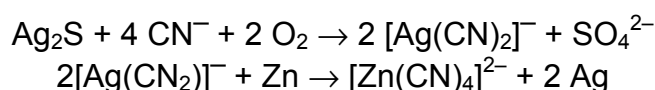
Durch elektrolytische Raffination wird das Kupfer gereinigt:



Verwendung findet Kupfer vor allem in Bronze: Cu-Sn und Messing: Cu-Zn

Silber und Gold

Cyanidlaugerei



Beim Amalgamverfahren wird feingemahlendes Gestein mit Quecksilber als Amalgam abgetrennt. Durch Destillation wird das Quecksilber wieder entfernt.

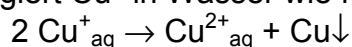
Dieses Silber oder Gold wird analog zu Kupfer elektrolytisch gereinigt.

**Verbindungen**

Kupfer

- CuO entsteht bei Verbrennen von Cu und geht bei 900° in Cu<sub>2</sub>O über
- Cu<sub>2</sub>O kristallisiert kubisch; Cu linear, O tetraedrisch koordiniert (Cuprit-Struktur)
- CuHal<sub>2</sub> mit Hal = F, Cl, Br aus den Elementen, CuI<sub>2</sub> zerfällt in CuI und ½ I<sub>2</sub>  
F: verzerrte Rutil; Cl, Br: Ketten, wobei Cu quadratisch koordiniert ist
- CuHal mit Hal = Cl, Br, I sind Feststoffe und kristallisieren in der Zinkblende-Struktur  
man erhält sie durch Kochen von Cu mit CuHal<sub>2</sub> bzw. CuI aus den Elementen
- CuSO<sub>4</sub> aus wässriger Lösung kristallisiert Vitriol aus:  
[Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O, wobei Cu oktaedrisch koordiniert ist:  
H<sub>2</sub>O in der Ebene und Sulfat oben und unten

Die Cu(II)-Komplexe sind aufgrund der d<sup>9</sup>-Konfiguration verzerrt, Jahn-Teller-Effekt. [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> ist ein intensiv blauer Komplex, der sehr spezifisch ist. Mit Fluor werden die höchsten Oxidationszahlen erreicht: Cs<sub>2</sub>CuF<sub>6</sub> oder K<sub>3</sub>[CuF<sub>6</sub>]. Cu(II) hat eine viermal so große Hydratationswärme wie Cu(I) deswegen reagiert Cu<sup>+</sup> in Wasser wie folgt:



## Nebengruppenelemente

### Silber

- AgO ist eigentlich Ag[AgO<sub>2</sub>], wobei Ag(III) KZ=4, quadratisch planar und Ag(I) KZ=2, linear
- Ag<sub>2</sub>O Cuprit-Struktur; entsteht bei beim Versetzen von Ag(I)-Lösungen mit Laugen
- AgNO<sub>3</sub> ist das wichtigste Silbersalz und ist gut löslich; Synthese:  
$$3 \text{ Ag} + 4 \text{ HNO}_3 \rightarrow 3 \text{ AgNO}_3 + \text{ NO}\uparrow + 2 \text{ H}_2\text{O}$$
- AgHal Löslichkeit nimmt Richtung Iodid ab; F/Cl/Br: NaCl-Struktur; I: Wurzit-Struktur  
Die Halogenide sind Lichtempfindlich (Photographie)

Silber bildet linear Komplexe mit z. NH<sub>3</sub>. Mit Cyanid werden Ketten gebildet und mit Thiocyanat Zickzack-Ketten.

Ag(I) ist in wässriger Lösung beständiger als Cu(I) und bildet vorwiegend lineare Komplexe.

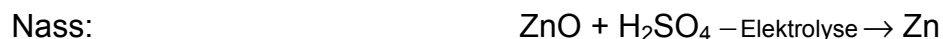
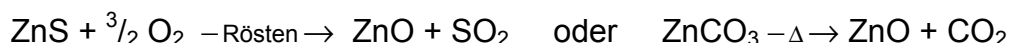
### Gold

- AuO wie bei Silber: Au[AuO<sub>2</sub>]
- Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> annähernd quadratisch planar koordiniert; zerfällt oberhalb 150° in die Elemente
- AuCl erhält man bei Erhitzen von AuCl<sub>3</sub>
- Au(Cl/Br)<sub>3</sub> kann aus den Elementen hergestellt werden; bildet Dimere und ist planar
- In wässriger Lösung ist vor allem Au(III) beständig Au(I) disproportioniert zu Au(III) und Au.

## 2. Nebengruppe (12. nach IUPAC): Zink, Zn; Cadmium, Cd; Quecksilber, Hg s<sup>2</sup>d<sup>10</sup>; häufigste Oxidationszahl: +2

### Darstellung

#### Zink



Das Zink kann aufgrund des niedrigen Siedepunkts gut destilliert werden.

#### Cadmium

Analog zu Zink. Cadmium kann mit Zink aufgrund des höheren Potentials gefällt werden.

#### Quecksilber



### Verbindungen

#### Zink

- ZnSO<sub>4</sub> wichtigstes Zinksalz; es wird durch auflösen von Zinkschrott in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> produziert
- ZnO Wurtzit-Struktur; Synthese: durch Verbrennen
- Zn(OH)<sub>2</sub> durch fällen mit Laugen; es ist amphoter: in Säure: [Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>,  
in Base: [Zn(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>
- ZnS Zinkblende-Struktur; Sythese: durch Einleiten von H<sub>2</sub>S in Zn(II)-Lösungen
- ZnHal<sub>2</sub> F: Rutil; Cl/Br/I: KZ = 4 am Zink, kovalente Bindungen;  
Synthese: Zn + 2 HHal → ZnHal<sub>2</sub> ...

#### Cadmium

- CdO NaCl-Struktur
- CdS wie ZnS; auch: Se, Te
- CdHal<sub>2</sub> F: Rutil; Cl/Br: CdCl<sub>2</sub>-Struktur; I: CdI<sub>2</sub>-Struktur

Cadmium neigt stärker zur Bildung von Komplexen als Zink. Die Koordination ist meistens tetraedrisch, wie z.B. [Cd(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>.

#### Quecksilber

- HgS kommt in der Natur vor und ist aus schraubenförmigen Hg-S-Hg-S-Ketten aufgebaut  
aus Hg(II)-Lösungen fällt mit H<sub>2</sub>S schwarzes HgS aus, das die Zinkblende-Struktur hat
- HgO Synthese: Erhitzen an der Luft; besteht aus Zickzack-Ketten
- HgHal<sub>2</sub> F: CaF<sub>2</sub>-Struktur; Cl/Br: Molekülgitter aus linearen Bausteinen; I<sub>2</sub>: KZ = 4 am Hg
- Hg<sub>2</sub>Hal<sub>2</sub> durch Reduktion mit z.B. SnCl<sub>2</sub>; besteht aus den Molekülen Hal-Hg-Hg-Hal

[Hg(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> ist linear, [Hg(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> ist tetraedrisch und [HgCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup> bildet oktaedrische Komplexe.

Hg(I) entsteht nur in Verbindung mit Oxidationsmitteln, die ein Potential zwischen 0,79 und 0,85 haben. Deshalb liegt normalerweise Hg(II) vor. Außerdem disproportioniert Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> in Gegenwart eines Fällungsmittels, das die Konzentration von Hg<sup>2+</sup> herabsetzt, zu Hg<sup>2+</sup> und Hg.