

Contents

1	Nebengruppenmetalle	2
1.1	Die siebte Gruppe	2
1.1.1	Vorkommen	2
1.1.2	Herstellung	2
1.1.3	Verbindungen	2
1.1.4	Technische Verwendung	2
1.2	Die achte, neunte und zehnte Gruppe, Eisen Cobalt und Nickel	2
1.2.1	Vorkommen	2
1.2.2	Herstellung	3
1.2.3	Verbindungen	3
1.2.4	Die 8.,9. und 10. Gruppe	3
1.2.5	Vorkommen	4
1.2.6	Verbindungen	4
2	Die Seltenerdelemente, Lanthanoide & Actinoide	4
2.1	Eigenschaften	4
2.2	Vorkommen	4
2.2.1	Die Seltenerdelemente	4
2.2.2	Die Actinoide	4
2.3	Herstellung	5
2.3.1	Die Seltenerdelemente	5
2.3.2	Die Actinoide	5
2.4	Verbindungen	5
2.4.1	Seltenerdelemente	5
2.5	Technische Verwendung	5

1 Nebengruppenmetalle

1.1 Die siebte Gruppe

1.1.1 Vorkommen

Mangan: Oxide: MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4

Technetium: vom Kernbrennstab

Rhenium: vergesellschaftet mit MoS_2

1.1.2 Herstellung

Mangan: Aluminothermisch aus Mn_3O_4

Technetium: $^{89}\text{Mo} + {}^1_0\text{n} \longrightarrow {}^{99}\text{Mo} - \beta^- \longrightarrow {}^{99*}\text{Tc} - \gamma \longrightarrow {}^{99}\text{Tc}$

Rhenium: Nebenprodukt in den Röstgasen der Molybdänherstellung aus $\text{MoS}_2 \rightarrow \text{Re}_2\text{O}_7 \rightarrow$ Reduktion mit H_2

1.1.3 Verbindungen

Halogene:

Mn - Halogenide nur in den niedrigen Oxidationsstufen des Mangans.

Tc- und Re- Halogenide auch für höhere Oxidationsstufen (TcF_6 oder TcCl_4); bei Re: Clusterbildung

Sauerstoffverbindung:

Mn^{2+} : $\text{Mn}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{MnO}$

Mn^{3+} : Mn_2O_3

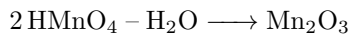
Mn^{4+} : MnO_2 oder $\text{MnO}(\text{OH})_2$

Mn^{5+} : MnO_4^{3-} nur im stark alkalischen, hellblau

Mn^{6+} : MnO_4^{2-} alkalisch, dunkelgrün

Mn^{7+} : MnO_4^- violett

$\text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{HMnO}_4$



Technetium und Rhenium:

hohe Ox-Stufen Tc_2O_7 , Re_2O_7 , ReO_3

1.1.4 Technische Verwendung

Léclanché-Element \rightarrow **siehe Folie**

Zinkbecher: $\text{Zn} + 4\text{NH}_4^+ \longrightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{e}^- + 4\text{H}^+$

oder $\text{Zn} + 4\text{OH}^- \longrightarrow [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + 2\text{e}^- + 4\text{H}^+$

Braunsteinpulver: $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \longrightarrow \text{MnO}(\text{OH}) + \text{OH}^-$

Ergibt ca. 1.5 V

1.2 Die achte, neunte und zehnte Gruppe, Eisen Cobalt und Nickel

1.2.1 Vorkommen

Eisen: Fe_2O_3 (Hämatit); $\text{FeO}(\text{OH})$ (Goethit); Fe_3O_4 (Magnetit); FeS_2 (Pyrit/ Markasit)

Cobalt und Nickel: CoAsS , CoAs_3 , NiAs , $(\text{Ni/Fe})_9\text{S}_8$, NiS

NiAs ist hexagonal Analog zur NaCl-Struktur

1.2.2 Herstellung

Hochofenprozess von Eisen und Stahl von Fe_2O_3 zu Roheisen \rightarrow **siehe Folie**

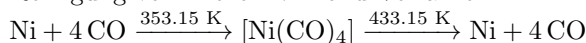
Roheisen enthält bis zu 4 % C

Aufarbeiten mit "Schrott" \rightarrow Rost Fe_2O_3

Eisen veredler mit Cr, Mo, V, ...

Cobalt/Nickel: Rösten

Reinigung von Nickel \rightarrow Mond-Verfahren



1.2.3 Verbindungen

Halogenide:

- Eisen: für Fe^{2+} und Fe^{3+} gibt es alle Halogenide.
- Cobalt: für Co^{2+} alle Halogenide bekannt
für Co^{3+} nur das Fluorid bekannt.
- Nickel: für Ni^{2+} alle Halogenide bekannt.

Oxide:

- Eisen: Fe_2O_3 (Hämatit); FeO_{1-x} ; Fe_3O_4 (Magnetit)
- Cobalt: CoO ; Co_3O_4 ; Co_2O_3 (Alle Schwarz wegen Metal-to-Metal-Charge-Transfer)
- Nickel: NiO ; $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{O}_4$ (beide nicht rein erhältlich); $\text{NiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Komplexchemie:

Eisen:

$\text{Fe}^{2+} (d^6)$	vs	$\text{Fe}^{3+} (d^5)$
alle Orbitale einfach besetzt ein Orbital zweifach (ls)		alle Orbitale einfach besetzt
Aqua-Komplexe: leicht grün		gelb (sollte eigentlich farblos sein) aber $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]$ Kationensäure
Zusammen in einer Verbindung: Berliner/Turnbulls/Preußisch Blau		

Maximal 4 SCN^- Liganden um ein Fe^{3+}

Fe^{3+} ist mit F^- maskierbar $\rightarrow [\text{FeF}_6]^{3-}$ stabil aufgrund hoher Bindungsenergie

Cobalt: $\text{Co}^{2+} (d^7) \rightarrow$ rosa/rot alle Orbitale einfach besetzt 2 Oben 3 Unten, zwei Orbitale unten doppelt. blaue Komplexe gleich aber 2 Unten 3 Oben

Co^{2+} lowspin \rightarrow 2 Oben 3 unten, alle unteren Orbitale doppelt besetzt, der obere einfach.

Es entsteht hierbei ein Radikal, das durch Dimerisierung zu einer Bildung zweier Komplexe führt, welche um 45 Grad zueinander verschoben sind.

Mit dem Zusatz eines Oxidationsmittels: $[\text{Co}(\text{Cn})_6]^{3-}$

Nickel: $\text{Ni}^{2+} (d^8)$ 2 Orbitale oben, 3 unten, alle unteren doppelt befüllt, obere einfach.

Mit sehr starken Liganden kommt es zu einem quadratisch-planaren Feld.

1.2.4 Die 8., 9. und 10. Gruppe

Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt

1.2.5 Vorkommen

”Platinmetalle”

- gediegene Elemente
 - ↪ Überführung in Oxide und Destillation.
 - ↪ Überführung in Hexachloridometallat
 - ↪ Ionenaustausch/Komplextitration
 - ↪ ”Urban Mining”

1.2.6 Verbindungen

Oxide: Oxidationsstufen der Metalle von +4 und höher:

RuO_2 ; RhO_2

Maixmal:

RuO_4 / OsO_4

Auch ternäre (dreikomponentige) Oxide

BaRuO_3 ; Na_3RuO_4

Komplexchemie:

alles lowspin

bei d^8 (Pd^{2+} ; Pt^{2+}) → quadratisch-planaren

2 Die Seltenerdelemente, Lanthanoide & Actinoide

2.1 Eigenschaften

- gute Reduktionsmittel ($E^0 = 2,3 - 2,5 \text{ V}$)
- Lanthanoide → alle Oxidationsstufe + 3
Ce, Tb, (Pr) +4; Eu, Yb, Sm, Tm +2
- Elektronenkonfiguration (**siehe Folie**)
- Lanthanoidenkontraktion
 f -Orbitale sind kernnah und bieten damit schlechte Abschirmung der Kernladung.
↪ die Atome ”schrumpfen” kontinuierlich

Konsequenzen:

- Koordinationszahl um die Lanthanoide $^{3+}$ -Kationen sind von 9-10 um die vorderen zu 6-7 um die hinteren Lanthanoiden
- Die Härte der Lanthanoide $^{3+}$ -Kationen nimmt von La bis Lu zu
- Die Hydratationsenthalpie bimmt von La bis Lu zu
- Die Basizität der Oxide sinkt von La_2O_3 bis Lu_2O_3

2.2 Vorkommen

2.2.1 Die Seltenerdelemente

- Phosphate: Lanthanoide $^{3+}\text{PO}_4$ - Monazit für große Lanthanoide $^{3+}$
- Xenotin für kleine Lanthanoide $^{3+}$
- Bastnäsit: Lanthanoid $^{3+}\text{F}(\text{CO}_3)$ - Fluorid-Carbonat - für große Lanthanoide $^{3+}$

2.2.2 Die Actinoide

U als UO_2 und Th als ThO_2

2.3 Herstellung

2.3.1 Die Seltenerdelemente

- Erze + H_2SO_4 + Druck \longrightarrow Lanthanoide $_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Trennung:

Früher: Fraktionierte Kristallisation/Fällung/Zersetzung oder Fraktionierte Lösungsextraktion

Das bis zu 10,000 mal hintereinander

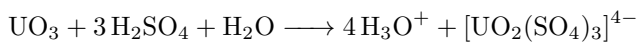
Heute: Ionentausch und Komplexbildung.

Anlagerung an Ionentauscherharz geht nacheinander, abhängig von Lanthanoid $^{3+}$ -Größe.

1. Anlagerung La^{3+} deutlich besser als Lu^{3+}
 2. Komplexbildner Lu^{3+} deutlich besser als La^{3+}
- \rightarrow Überführung in Chloride/Fluoride
 \hookrightarrow Schmelzflusselektrolyse/Metallthermie mit Ca

2.3.2 Die Actinoide

1. Rösten der Uranerze zu UO_3



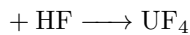
2. Zugabe von NaOH oder NH_3



3. Lösen mit HNO_3 ; Extraktion mit Tributylphosphat



Zersetzung zu UO_3 4. Reduktion von UO_3 mit H_2 zu UO_2



”grünes Salz”

5. $\text{UF}_4 + \text{F}_2 \longrightarrow \text{UF}_6$

Zentrifuge (Abtrennung von $^{235}\text{UF}_6$) $\rightarrow \text{UO}_3 \rightarrow \text{UO}_2$ (Brennelement)

Aber: $\text{UFe} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{UO}_2\text{F}_2 + 4\text{HF}$

2.4 Verbindungen

2.4.1 Seltenerdelemente

Halogenide:

Lanthanoide Cl_3

\rightarrow bei kleinen Lanthanoide $^{3+} \rightarrow \text{AlCl}_3$ -Typ

\rightarrow bei großem Lanthanoide $^{3+} \rightarrow \text{UCl}_3$ -Typ

Oxide und Oxidverbindungen

Lanthanoid $_2\text{O}_3$

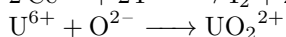
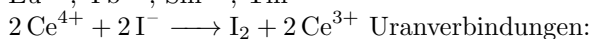
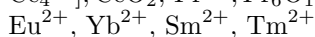
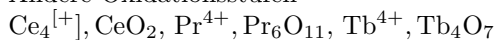
\rightarrow bei kleinen Lanthanoide $^{3+} \rightarrow$ Koordinationszahl von 6 analog zu Al_2O_3

\rightarrow bei großem Lanthanoide $^{3+} \rightarrow$ Koordinationszahl von 7

Lanthanoid $(\text{OH})_3 \rightarrow$ basische Hydroxide, lösen sich in Säuren, von Lanthan zu Lutetium immer amphoterer

Komplexe Anionen \rightarrow

Andere Oxidationsstufen



2 σ -Bindungen

4 π -Bindungen

2.5 Technische Verwendung

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} \rightarrow$ Supraleiter

$\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+} \rightarrow$ Leuchtstoffe