

2 Die Münzmetalle Eisen und Cobalt kommen sowohl als zwei- auch als drei-wertige Ionen vor. Auch einfache Verbindungen mit beiden Oxidationsstufen (Gemischavalenz) sind recht häufig.

(a) Welche Formeln haben die mit Trivial/Mineralnamen genannten Stoffe und welche Oxidationsstufen (high-spin/low-spin mit angeben) von Eisen liegen vor in:

i. Pyrit: $\overline{\text{Fe}}^{\text{II}}\overline{\text{S}}_2$ Fe^{2+} d^6 HS, da schwacher Ligand + 3d

ii. Hämatit: $\overline{\text{Fe}}_2^{\text{III}}\overline{\text{O}}_3$ Fe^{3+} d^5 HS

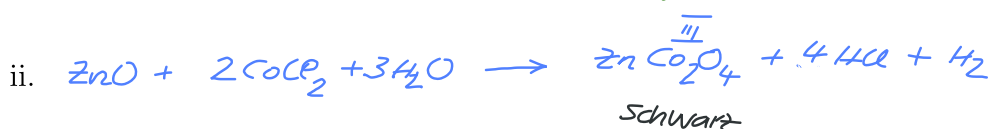
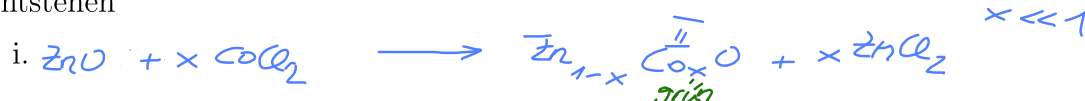
iii. Magnetit: $\overline{\text{Fe}}^{\text{II}}\overline{\text{Fe}}^{\text{III}}_2\overline{\text{O}}_4$ beide HS $d^5 + d^6$

iv. gelbem Blutlaugensalz: $\text{K}_4[\overline{\text{Fe}}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ LS- d^6 , CN^- ist stark aufspaltender Ligand

v. Berliner Blau: $[\overline{\text{Fe}}^{\text{II}}\overline{\text{Fe}}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^\ominus$ $d^5 + d^6$ LS, da CN^- starker "
(in Wirklichkeit ist nur d^6/Fe^{2+} im LS-Zustand) \uparrow wird beides akzeptiert

hierzu kommt noch was in Woche 12

(b) Formulieren Sie (stöchiometrisch genau) die Entstehung von Cobalt in den beiden Oxidationsstufen, die beim Brennen von Zinkoxid mit Cobalt(II)-Chlorid-Lösung entstehen



Begründen Sie in Stichworten die Unterschiede in den Farben der Produkte.

- das kommt auch nochmal in Woche 12
- i. $\text{Zn}_{1-x}\overline{\text{Co}}_x\overline{\text{O}}$ grün Co^{2+} d^7 im Tetraeder, $d \rightarrow d$ -Übergänge sind erlaubt
 - ii. $\text{ZnCo}_2\overline{\text{O}}_4$ schwarz Co^{3+} d^6 -LS im Oktaeder
 (hier schwarz durch $d \rightarrow$ Leitungsband-Übergänge)

(c) Eisen läßt sich (sogar in einem Vorlesungsversuch) auch noch weiter oxidieren.

i. Formulieren Sie (stöchiometrisch genau) die Reaktionsgleichung zum Versuch. *Bildung von Chlor aus Chlorid + Hypochlorit*



Oxidation von $\overline{\text{Fe}}^{\text{II}}$



ii. Wie läßt sich hier die violette Farbe des Produktes erklären?

- es könnte ein (hier erlaubter) $d \rightarrow d$ -Übergang sein $\uparrow \uparrow$
- abgesehen spricht aber die sehr geringe Aufspaltung
- da Fe hier in sehr hoher Oxidationsstufe vorliegt, hat man den gleichen Effekt wie bei Permanganat oder Chromat, nämlich $L \rightarrow M$ -charge transfer

