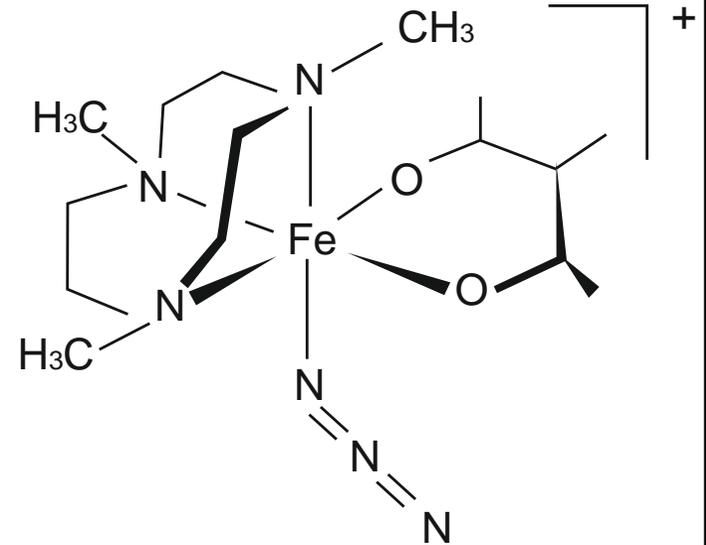


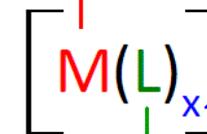
Koordinations- und Übergangsmetallchemie

Gliederung

1. Einteilung der Elemente
2. Die d-Orbitale
3. Die koordinative Bindung
4. Komplexverbindungen
5. Nomenklatur der Koordinationsverbindungen
6. Liganden
7. Stabilität von Komplexen
8. Strukturen und Isomere
9. Bindungskonzepte
10. Chemie der Übergangsmetalle
11. Chemie der Lanthanoiden



Zentralatom

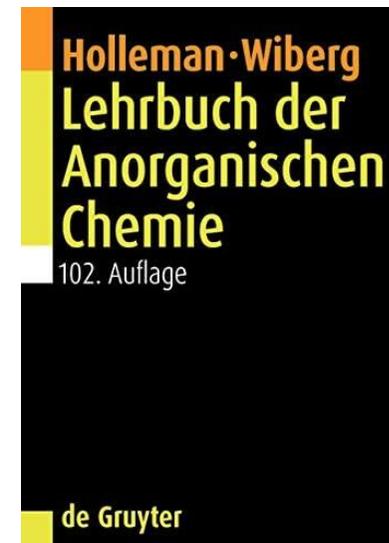
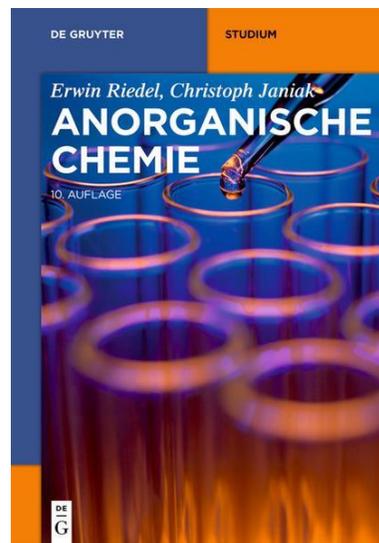
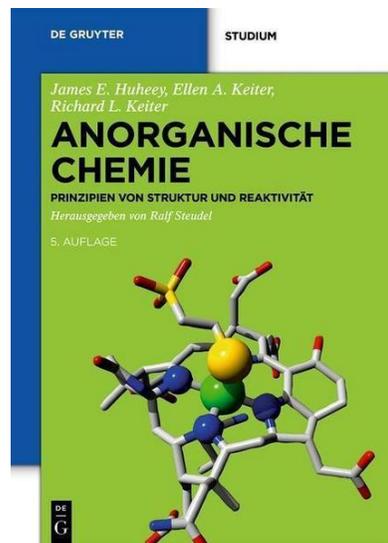
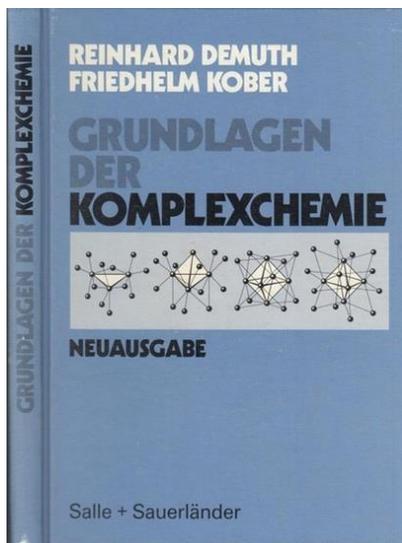


Ligandenanzahl

Ligand(en)

Literatur

- **R. Demuth, F. Kober, Grundlagen der Komplexchemie**
Salle + Sauerländer, 1979
- **J.E. Huheey, E.A. Keiter, R. Keiter, Anorganische Chemie**
De Gruyter, 3. Auflage 2003
- **A.F. Hollemann, N. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie**, De Gruyter, 102. Auflage 2007
- **E. Riedel, C. Janiak, Anorganische Chemie**
De Gruyter, 10. Auflage 2022



1. Einteilung der Elemente

Gruppen																		18	
1	2												13	14	15	16	17	2	
1 H													5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	1
3 Li	4 Be											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	2	
11 Na	12 Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	3	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	4	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	5	
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	6	
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og	7	

Perioden

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	6
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	7

Hauptgruppenelemente

Nebengruppenelemente (Übergangsmetalle)

Lanthanoiden (Metalle der seltenen Erden)

Actinoiden (Actiniumähnliche)

s- und p-Block Elemente

d-Block Elemente

4f-Block Elemente

5f-Block Elemente

$ns^x np^y$

nd^x

$4f^x$

$5f^x$

$n = 1-7, x = 1-2, y = 1-6$

$n = 3-5, x = 1-10$

$x = 1-14$

$x = 1-14$

1. Einteilung der Elemente

Elektronenkonfiguration der 3d-Übergangsmetalle



	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
4s	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2
3d	1	2	3	5	5	6	7	8	10	10

Elektronenkonfiguration der 4d-Übergangsmetalle



	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
5s	2	2	1	1	1	1	1	0	1	2
4d	1	2	4	5	6	7	8	10	10	10

Elektronenkonfiguration der 5d-Übergangsmetalle



	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	
6s	2	2	2	2	2	2	2	1	1	2	\Rightarrow <i>Stabilere Elektronenkonfigurationen: Senkung der d-Orbitalener.</i>
5d	1	2	3	4	5	6	7	9	10	10	

Merke!: Übergangsmetallkationen haben im Gegensatz zu den jeweiligen Elementen immer die Elektronenkonfiguration $(n+1)s^0nd^x$ für $n = 3, 4$ bzw. $4f^{14}6s^05d^x$

1. Einteilung der Elemente

Elektronenkonfiguration der Lanthanoiden und ihrer Kationen

Metalle

[Xe]	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
6s	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
5d	1	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1
4f	0	1	3	4	5	6	7	7	9	10	11	12	13	14	14

Kationen

[Xe]	La ³⁺	Ce ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Pm ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺	Tb ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺	Lu ³⁺
	Ce ⁴⁺	Pr ⁴⁺	Nd ⁴⁺				Sm ²⁺	Eu ²⁺	Dy ⁴⁺					Tm ²⁺	Yb ²⁺
								Tb ⁴⁺							
4f	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14

Beispiel

Gd³⁺/Eu²⁺/Tb⁴⁺

m_l	-3	-2	-1	0	1	2	3	-2	-1	0	1	2	0	-1	0	1
	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑						↑			
	4f							5d					6s	6p		

Gesamtspin $S = \sum s = 7/2 \rightarrow$ Multiplizität $2S+1 = 8 \rightarrow$ stark paramagnetische Ionen

1. Einteilung der Elemente

Besonderheiten der Übergangsmetalle

1. Variabler Oxidationszustand

Die maximal mögliche Oxidationsstufe entspricht der Gruppennummer und hat die Elektronenkonfiguration nd^0 mit $n = 3, 4, 5$

2. Stabilität auch in niedrigen Oxidationsstufen

In Gegenwart bestimmter Liganden (sog. π -Akzeptorliganden, z. B. CO, Alkene,) bilden ÜM-Ionen in kleinen oder sogar negativen Oxidationszuständen stabile Komplexe. Bei Carbonylaten (anionische Carbonylkomplexe) kann die Oxidationsstufe bis -4 reichen:



NiO



Nd₂O₃



Ho₂O₃



Er₂O₃

3. Farbigkeit

Besondere elektronische Übergänge

- zwischen partiell besetzten d- oder f-Orbitalen
- zwischen 4f und 5d Orbitalen bei Seltenerdionen: Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{2+} , Eu^{2+} , Tm^{2+} , Yb^{2+}
- durch Verschiebung von Elektronendichte vom Metallion zum Liganden (MLCT), vom Liganden zum Metallion (LMCT) oder zwischen Metallionen (MMCT)

1. Einteilung der Elemente

Besonderheiten der Übergangsmetalle

4. Ungepaarte Elektronen: Energietechnik, Katalyse, Lumineszenz, Magnetismus (s.o.)

Unvollständig besetzte d/f-Orbitale führen zu vielen Energieniveaus mit teilweise geringen Energieunterschieden sowie zu hohen magnetischen Momenten

- **Energietechnik.:** Akkus, Batterien, Brennstoffzellen, Solarzellen, (Supra)Leiter, Windräder
- **Katalyse:** Biochemie (Enzyme), technische Katalyse, Polymerisation & -kondensation
- **Lumineszenz:** Bildschirme, Laser, Lichtquellen, optische Marker, Szintillatoren
- **Magnetismus:** Fe/Co-Magnete, Seltenerd-Magnete, NMR-Kontrastmittel, Sensoren

5. Bildung von Komplexen variabler Koordinationszahl, Geometrie und Reaktivität

Basis vieler katalytischer Prozesse sowie von Transportprozessen: Biologie und Technologie

6. Besondere physikalische Eigenschaften der Metalle

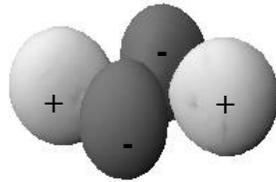
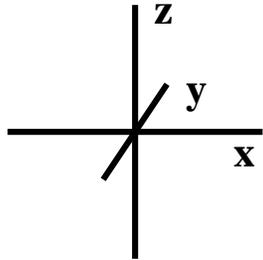
- hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit
- hohe Schmelz- und Siedepunkte, hohe Dichte
- hohe Duktilität
- hohe Beständigkeit gegenüber O₂, Säuren und Basen



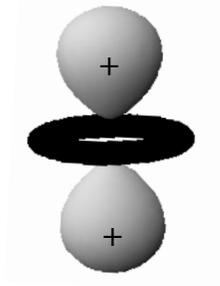
Iridiumtiegel ($T_m = 2465\text{ }^\circ\text{C}$)

2. Die d-Orbitale

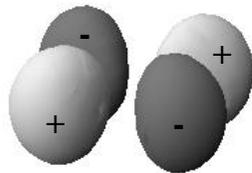
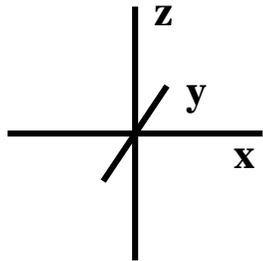
Die fünf nd-Orbitale lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Drei liegen zwischen den Achsen des kartesischen Koordinatensystems und zwei liegen auf den Achsen



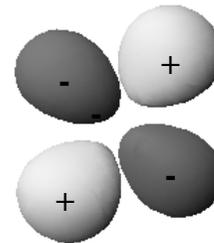
$d_{x^2-y^2}$



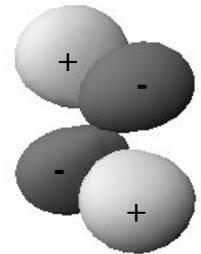
d_{z^2}



d_{xy}



d_{xz}



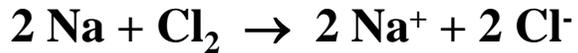
d_{yz}

Die d-Orbitale stehen auch für die Bindungsbildung zur Verfügung
Oktettregel → 18-Elektronenregel

3. Die koordinative Bindung

Ionenbindung

Formal werden die Bindungselektronen vollständig auf den elektronegativeren Bindungspartner übertragen



Kovalente Bindung

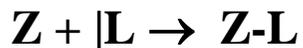
2-Zentren-2e⁻: Die Bindungselektronen stammen von zwei Bindungspartnern und werden über beide Bindungspartner verteilt (typische kovalente Bindung): H₂, F₂

3-Zentren-2e⁻: Die beiden Bindungselektronen stammen von zwei Bindungspartnern und werden über drei Bindungspartner verteilt: H₃⁺, B₂H₆

3-Zentren-4e⁻: Die vier Bindungselektronen stammen von zwei Bindungspartnern und werden über drei Bindungspartner verteilt: HF₂⁻, H-Brücken

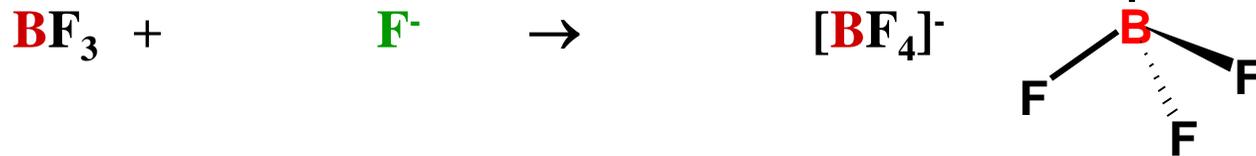
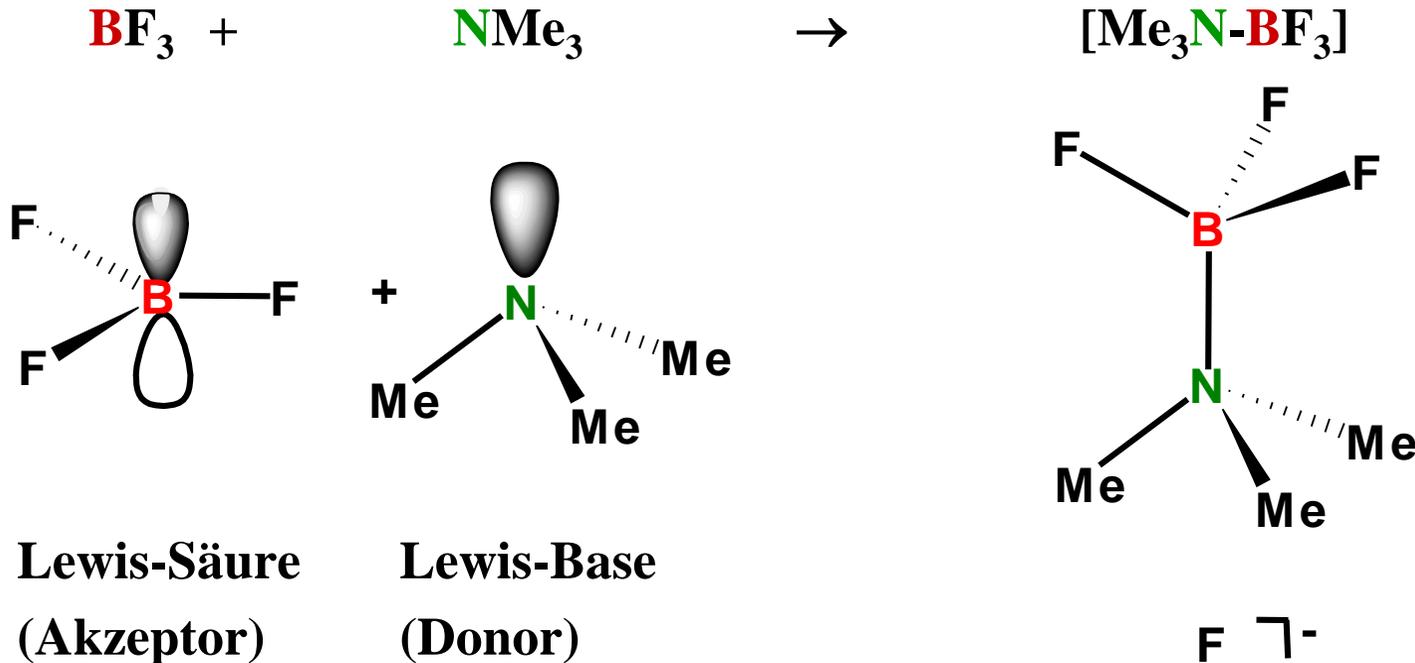
Koordinative (Dative) Bindung

Die Bindungselektronen stammen ausschließlich von einem Bindungspartner



3. Die koordinative Bindung

Die koordinative (dative) Bindung ist das Produkt einer Lewis Säure-Base Reaktion



4. Komplexverbindungen

Definition Komplexe

Komplexe oder Koordinationsverbindungen sind Moleküle oder Ionen ZL_n , in denen an ein ungeladenes oder geladenes Zentralatom Z entsprechend seiner Koordinationszahl mehrere ungeladene oder geladene, ein- oder mehratomige Gruppen L angelagert sind.

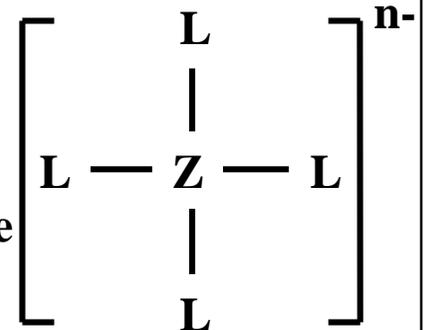
lat. complexus = Umarmung; lat. coordinare = zuordnen

Z = Zentralatom = Komplexzentrum, Koordinationszentrum

L = Liganden, Ligandenhülle, Koordinationssphäre

→ Säure

→ Base



Alle Liganden gleichartig homoleptische Komplexe $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

Mind. 1 Ligand ungleich heteroleptische Komplexe $[\text{MoCl}_4(\text{O})_2]^{2-}$



**Alfred Werner
(1866 - 1919)**

4. Komplexverbindungen

Untersuchungen von Alfred Werner (Nobelpreis 1913) an Cobaltverbindungen



gelb Luteo



rot Purpureo



grün Praseo



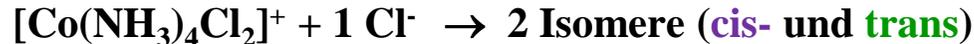
violett Violeo



Luteo

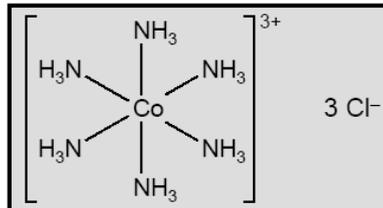
Purpureo

Gravimetrische Chloridbestimmung mit AgNO_3 liefert



Werner's Annahmen:

- Co^{3+} ist stets 6-bindig
- Liganden sind oktaedrisch angeordnet



Violeo



Praseo

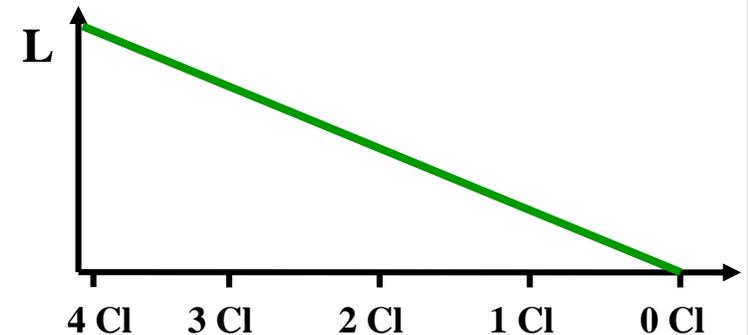
→ Nobelpreis 1913

4. Komplexverbindungen

Untersuchung der Leitfähigkeit L von Komplexverbindungen

Komplex	L [$\text{S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$]	Zahl der Ionen pro Formeleinheit	Zahl der Cl ⁻ -Ionen pro Formeleinheit
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$	523	5	4
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$	404	4	3
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$	228	3	2
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$	97	2	1
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$	0	0	0
$\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$	108	2	0
$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$	256	3	0

- Die elektrische Leitfähigkeit L der wässrigen Lösung der Komplexe wird durch die Stoffmenge an gelösten Kationen und Anionen pro Formeleinheit bestimmt
- Neutralkomplexe tragen nicht zur Leitfähigkeit einer Lösung bei



5. Nomenklatur der Koordinationsverbindungen

Aufstellung von Komplexformeln

Regel 1: Das **Kation** steht in der Formel immer vor dem **Anion** und Komplexe werden in **eckigen Klammern** geschrieben, z. B. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Regel 2: Das **Zentralatom** steht in der Formel an erster Stelle, z. B. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ oder $[\text{PF}_6]^-$

Regel 3: Anionische vor neutralen Liganden

Regel 4: Alphabetische Reihenfolge innerhalb der Ligandklassen

Regel 5: Molekulare Komplexliganden sowie Abkürzungen in runde Klammern

Regel 6: Oxidationszahl als **Exponent** hinter das Zentralatom, z. B. $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$ oder $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{en})_2]$

5. Nomenklatur der Koordinationsverbindungen

Bestimmung des Namens

Regel 1: **Liganden** in alphabetischer Reihenfolge **vor** dem Namen des **Zentralatoms** (als letztes!) mit di, tri, tetra usw. als **Präfix** für Mehrfachliganden



Hexaammincobalt(III)

Regel 2: a) Angabe der **Oxidationszahl** des Zentralatoms als römische Ziffern (z. B. II) oder

b) der **Ladungszahl** der Koordinationseinheit als arabische Ziffern + Ladung (z. B. 3+)

hierbei jeweils hinter dem Namen,



Tetrachloroplatinat(II)



Pentacyanonickelat(3-)

Anionische Komplexe enden auf **-at!**

Beachte! Cu: **Cuprat**

Fe: **Ferrat**

Pb: **Plumbat**

Hg: **Mercurat**

Au: **Aurat**

Sn: **Stannat**

Ag: **Argentat**

Sb: **Stibat**

5. Nomenklatur der Koordinationsverbindungen

Bestimmung des Namens

Regel 3: Namen **anionischer Liganden** enden auf **-o**, **neutrale und formal kationische** ohne Zusatz, z. B. Br⁻ (Bromo)

Mit folgenden Ausnahmen behalten Neutralliganden den Namen des Moleküls

Ammoniak	NH ₃	ammin
Kohlenmonoxid	CO	carbonyl
Wasser	H ₂ O	aqua (aquo)
Stickstoffmonoxid	NO	nitrosyl
Sauerstoff	O ₂	oxygenyl

6. Liganden

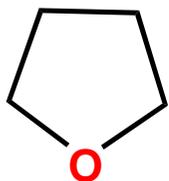
Häufig verwendete Liganden

<i>Formel</i>	<i>Ligandname</i>	<i>Formel</i>	<i>Ligandname</i>
F^-	Fluoro	H_2	Diwasserstoff
Cl^-	Chloro	O_2	Disauerstoff
O^{2-}	Oxo, Oxido	H_2O	Aqua
S^{2-}	Sulfido, Thio	H_2S	Sulfan, Hydrogensulfid
$(SH)^-$	Hydrogensulfido	H_2S_2	Disulfan, Hydrogendisulfid
$(SO_4)^{2-}$	Sulfato	CO	Carbonyl
$(C_2O_4)^{2-}$	Oxalato, Ethandionato	CS	Thiocarbonyl
N^{3-}	Nitrido	N_2	Distickstoff
P^{3-}	Phosphido	NH_3	Ammin
$(CN)^-$	Cyano oder Cyanido	PH_3	Phosphan
$(NCO)^-$	Cyanato	P_4	Tetraphosphor
$(NCS)^-$	Thiocyanato	$(CH_3)_3N$	Trimethylamin
$(NH_2)^-$	Amido, Azanido	$(CH_3)_3P$	Trimethylphosphan
$(NH)^{2-}$	Imido, Azandiido	$HN=NH$	Diazen
$(PH_2)^-$	Phosphanido	$HP=PH$	Diphosphen
N_3^-	Azido	NO	Nitrosyl
$(NO_3)^-$	Nitrato	NS	Thionitrosyl
$(NO_2)^-$	Nitrito	N_2O	Distickstoffoxid

Zähnigkeit eines Liganden = Anzahl der Atome, die an das Zentralatom binden

6. Liganden

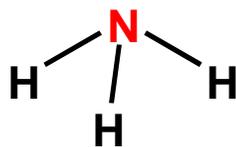
Einzähnige (monodentate) Liganden



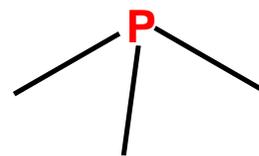
THF



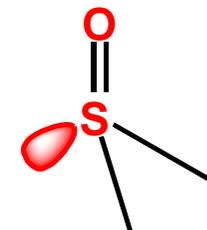
Pyridin



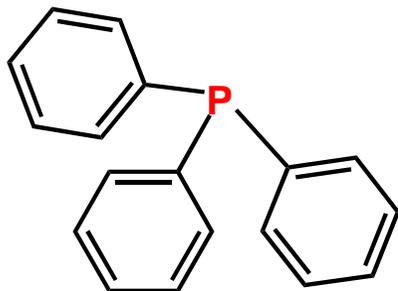
Ammin



Trimethylphosphan



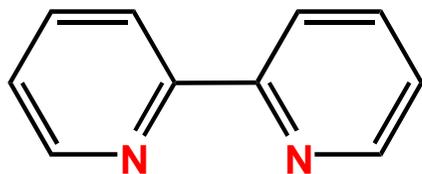
dms
Dimethylsulphoxid



Triphenylphosphan

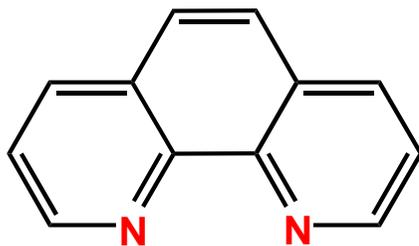
6. Liganden

Zweizählige (bidentate) Liganden



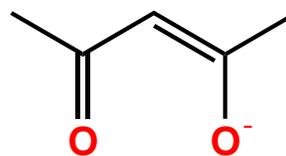
bpy

2,2'-Bipyridin



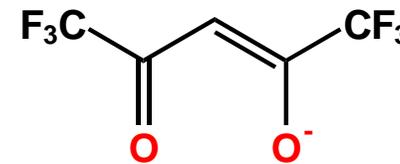
phen

1,10-Phenanthrolin



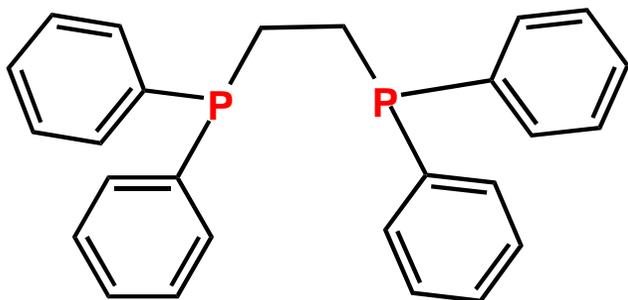
acac

Acetylacetonat



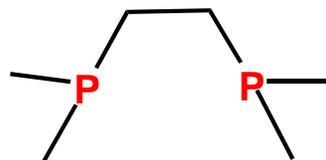
hfacac

Hexafluoroacetylacetonat



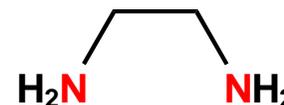
dppe

Diphenylphosphinoethan



dmpe

Dimethylphosphinoethan



en

Ethylenediamin



tmeda

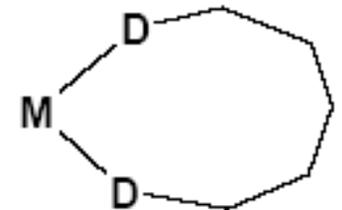
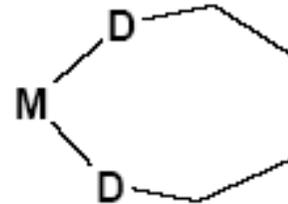
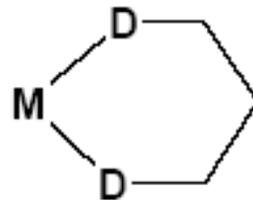
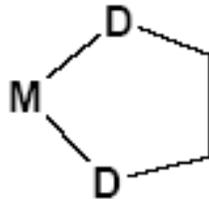
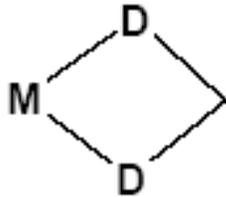
Tetramethylethylenediamin

6. Liganden

Chelatliganden

Zweizählige Liganden werden auch Chelat-Liganden genannt (griech.: *chele* = die Klaue). Der Ligand nimmt also das Metall „in die Zange“. Ergeben sich dadurch (Chelat)Ringe mit 5 oder 6 Gliedern ist die Bildung solcher Komplexe gegenüber der Bildung eines Komplexes mit einzähligen Liganden entropisch begünstigt und die Verbindungen entsprechend stabil.

⇒ Chelat-Effekt (entropischer Effekt)



N

3

4

5

6

7

8

60°

90°

108°

120°

Innenwinkel = $(N-2)180^\circ/N$

hohe Ringspannung

optimale Ringgröße

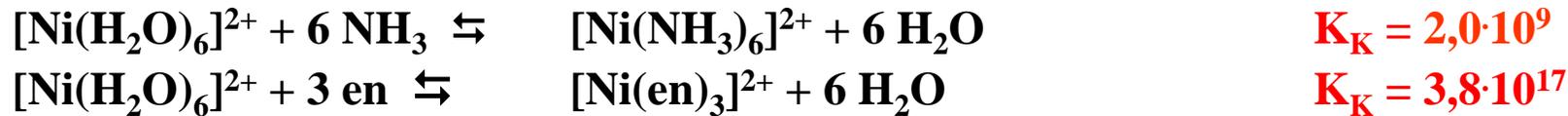
nachlassender Chelateffekt

(optimale Stabilität)

6. Liganden

Chelatliganden

Die Komplexbildung mit Chelatliganden ergibt stabilere Komplexe als es bei einzähnigen Liganden der Fall ist



Bildung des $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Komplexes \Rightarrow Teilchenzahl bleibt gleich

Bildung des $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ -Komplexes \Rightarrow Teilchenzahl nimmt zu $\Rightarrow \Delta S^0 > 0$

Komplexbildung mit einem Chelatliganden führt zur Entropiezunahme!

ΔH ist für beide Fälle ungefähr gleich

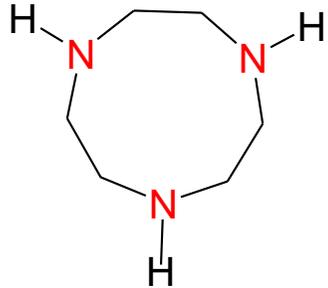
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{und} \quad \Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_{\text{K}} \quad \text{mit } K_{\text{K}} = \text{Komplexbildungskonstante}$$

$(\Delta\Delta G^\circ = 0 - T\Delta\Delta S^\circ)$

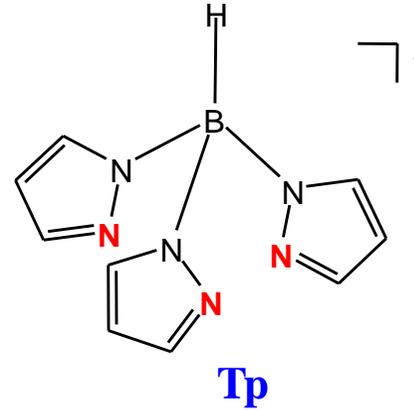
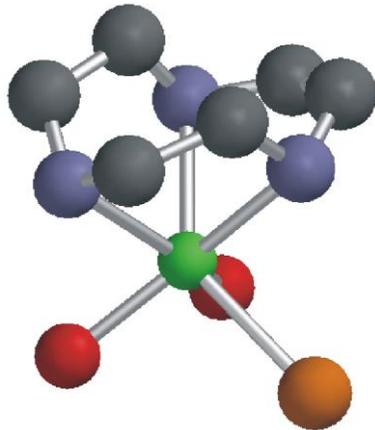
Bildung von $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+} \Rightarrow$ negativeres $\Delta G^\circ \Rightarrow$ **größere K_{K}**

6. Liganden

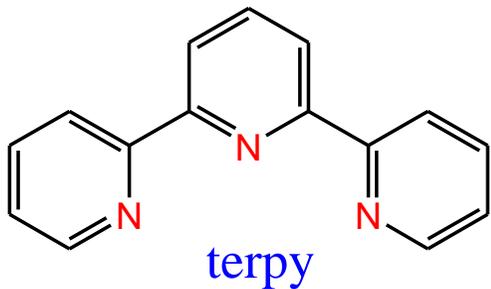
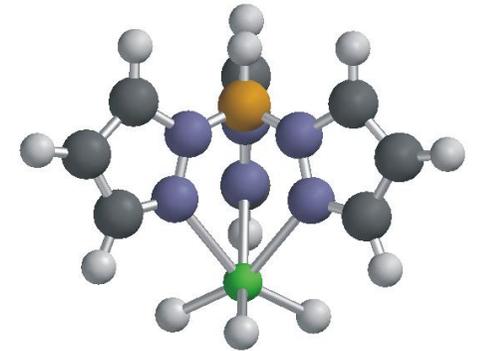
Dreizählige (tridentate) Liganden



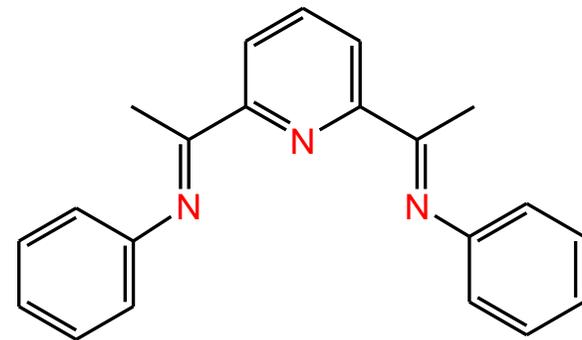
Triazacyclononan



Trispyrazolylborat



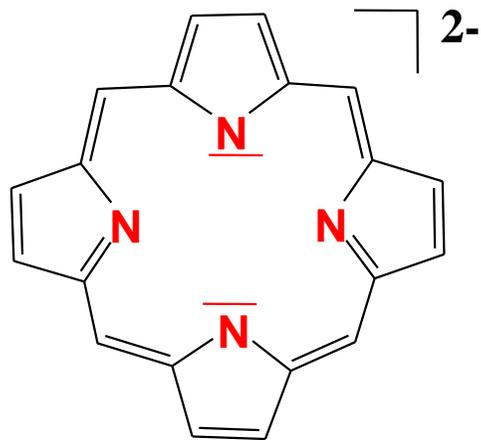
2,2',2''-Terpyridin



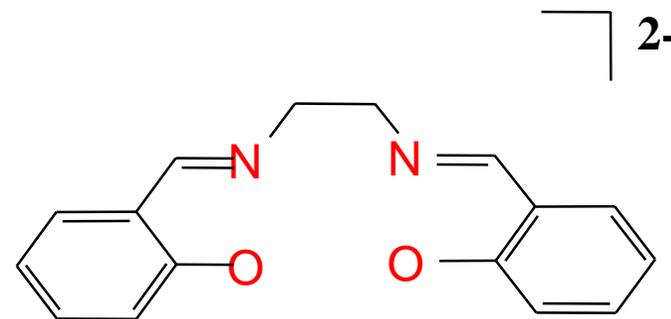
Diimin-Pyridin

6. Liganden

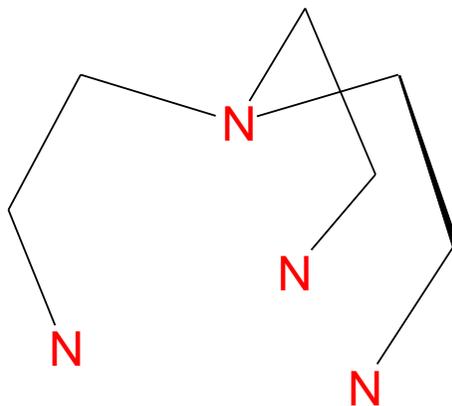
Vierzählige (tetradentate) Liganden



por
Porphyrin



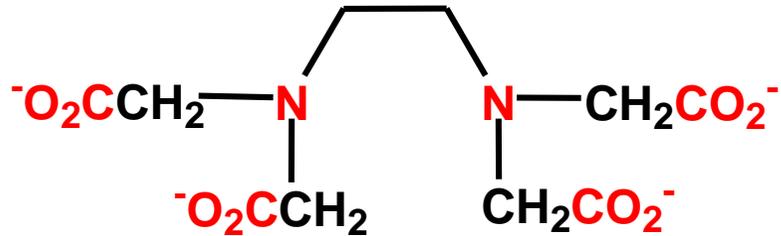
salen
Bisalicylideneethyldiamin



tren
Triethylenetetramin

6. Liganden

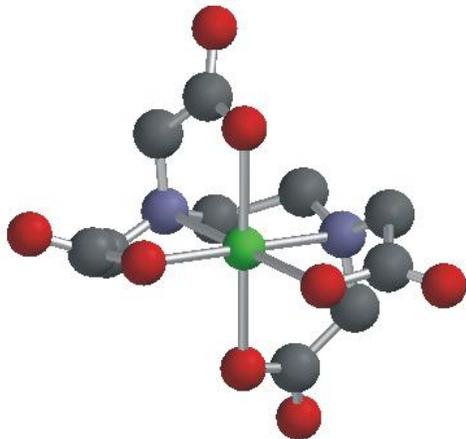
Sechszählige (hexadentate) Liganden



EDTA

Ethylendiamintetraacetat

ist ein extrem *guter* Komplexlignand



www.edtachelation.com

EDTA Chelation

[Home](#) | [Articles](#) | [Products](#) | [Newsletter](#) | [Contact Us](#)

Oral EDTA-Chelation Therapy

This site provides research, articles, and products related to Oral EDTA Chelation therapy; an alternative to conventional treatments for cleansing your arteries and veins of plaque.



What is EDTA Chelation?

EDTA chelation is a therapy by which repeated administrations of a weak synthetic amino acid (EDTA, ethylenediamine tetra-acetic acid) gradually reduce atherosclerotic plaque and other mineral deposits throughout the cardiovascular system by literally dissolving them away.

EDTA, ethylenediamine tetra-acetic acid, chelation has frequently been compared to a "Roto-Rooter®"; in the cardiovascular system, because it removes plaque and returns the arterial system to a smooth, healthy, pre-atherosclerotic state. A better metaphor might be "Liquid-Plumr®," because, where Roto-Rooter violently scrapes deposits off the interior surfaces of your plumbing with a rapidly rotating blade, Liquid-Plumr simply dissolves them away.

7. Stabilität von Komplexen

Definition der Komplexstabilität

Komplexeleichgewichte in Lösung (Abspaltung der Liganden)

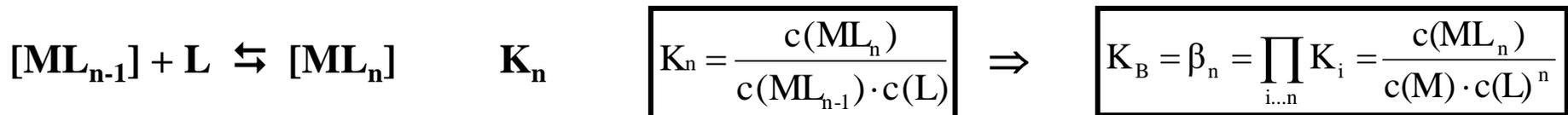


Bildung eines Komplexes erfolgt in der Regel stufenweise



usw.

Gesamtbildungskonstante = $K_B = \beta_n$



7. Stabilität von Komplexen

Komplexstabilität am Beispiel von $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$

Stufenweise Bildung des Komplexes aus Cd^{2+} und CN^-



⇒ Häufig nimmt mit steigendem Substitutionsgrad die Komplexbildungskonstante K_n ab!

Ursachen für diesen Befund

- Sterische Hinderung
- Coulomb-Effekt beim Einbau von geladenen Liganden, wie CN^-
- Entropieabnahme durch Zunahme des Ordnungsgrades, d.h. $\Delta S_r^0 < 0$

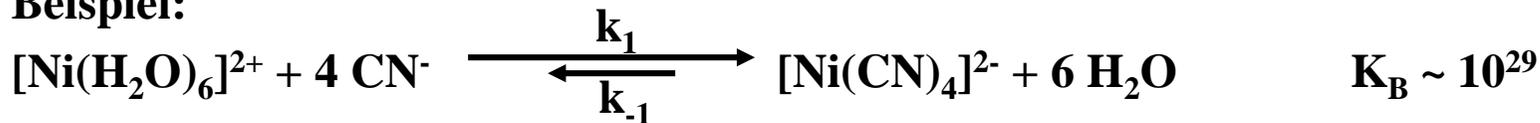
7. Stabilität von Komplexen

Thermodynamische und kinetische Komplexstabilität

Die **thermodynamische Stabilität** wird durch die Komplexbildungskonstante K_B bzw. β beschrieben, d.h. je größer diese ist, desto stabiler ist der Komplex (**instabil – stabil**)

Freie Reaktionsenthalpie $\Delta G_r^0 = -RT \cdot \ln K_B$

Beispiel:



Das Gleichgewicht liegt fast vollständig auf der rechten Seite, d.h. der Komplex ist thermodynamisch stabil

Aber der Ligandenaustausch verläuft dennoch sehr schnell, d.h. die **kinetische Komplexstabilität** ist gering (**labil – inert**)

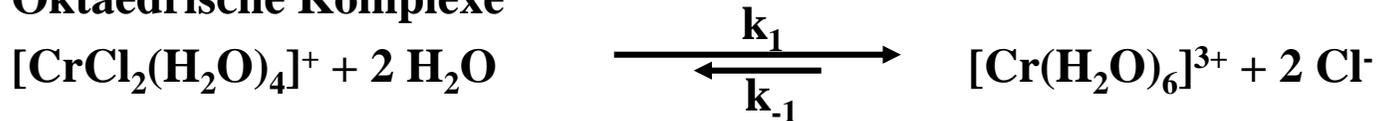
Freie Aktivierungsenthalpie ΔG_r^\ddagger



7. Stabilität von Komplexen

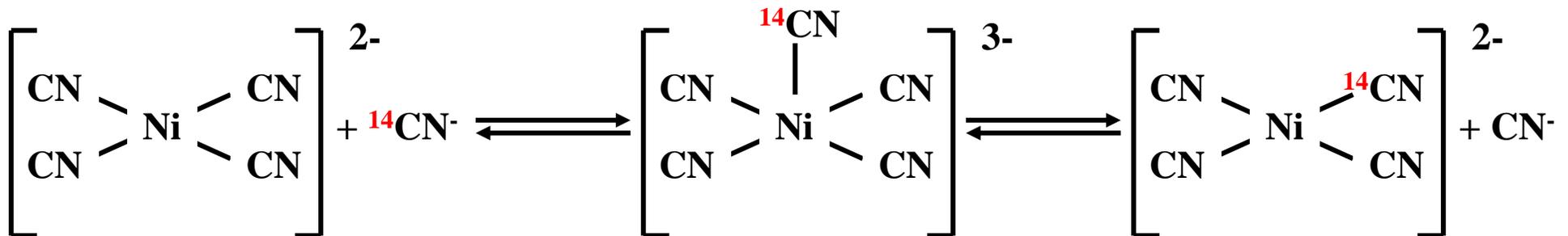
Die kinetische Komplexstabilität bzw. die Reaktivität eines Komplexes wird durch die Struktur des Komplexes und durch den möglichen Reaktionsweg bestimmt

Oktaedrische Komplexe



⇒ **Sehr langsamer Ligandenaustausch obwohl der Hexaquo-chrom(III)-komplex stabiler ist**

Quadratisch-planare Komplexe



⇒ **Sehr schneller Ligandenaustausch, obwohl die thermodynamische Triebkraft null ist**

7. Stabilität von Komplexen

Abhängigkeit der Stabilitätskonstanten von Metallkomplexen

1. Zentralatom



⇒ korreliert mit abnehmenden Kationenradius bzw. mit steigender Ionenladungsdichte

2. Liganden

- Chelateffekt, makrocyclischer Effekt
- Polarisierbarkeit (hart - weich)

Hard and Soft Acids and Bases HSAB Konzept (Ralph G. Pearson 1963)

- Metallatome = Säuren (Elektronenakzeptoren)
- Liganden = Basen (Elektronendonatoren)
- Hohe Stabilität: Weiche Metallatome - Weiche Liganden
 Harte Metallatome - Harte Liganden
- Niedrige Stabilität: Weiche Metallatome - Harte Liganden
 Harte Metallatome - Weiche Liganden

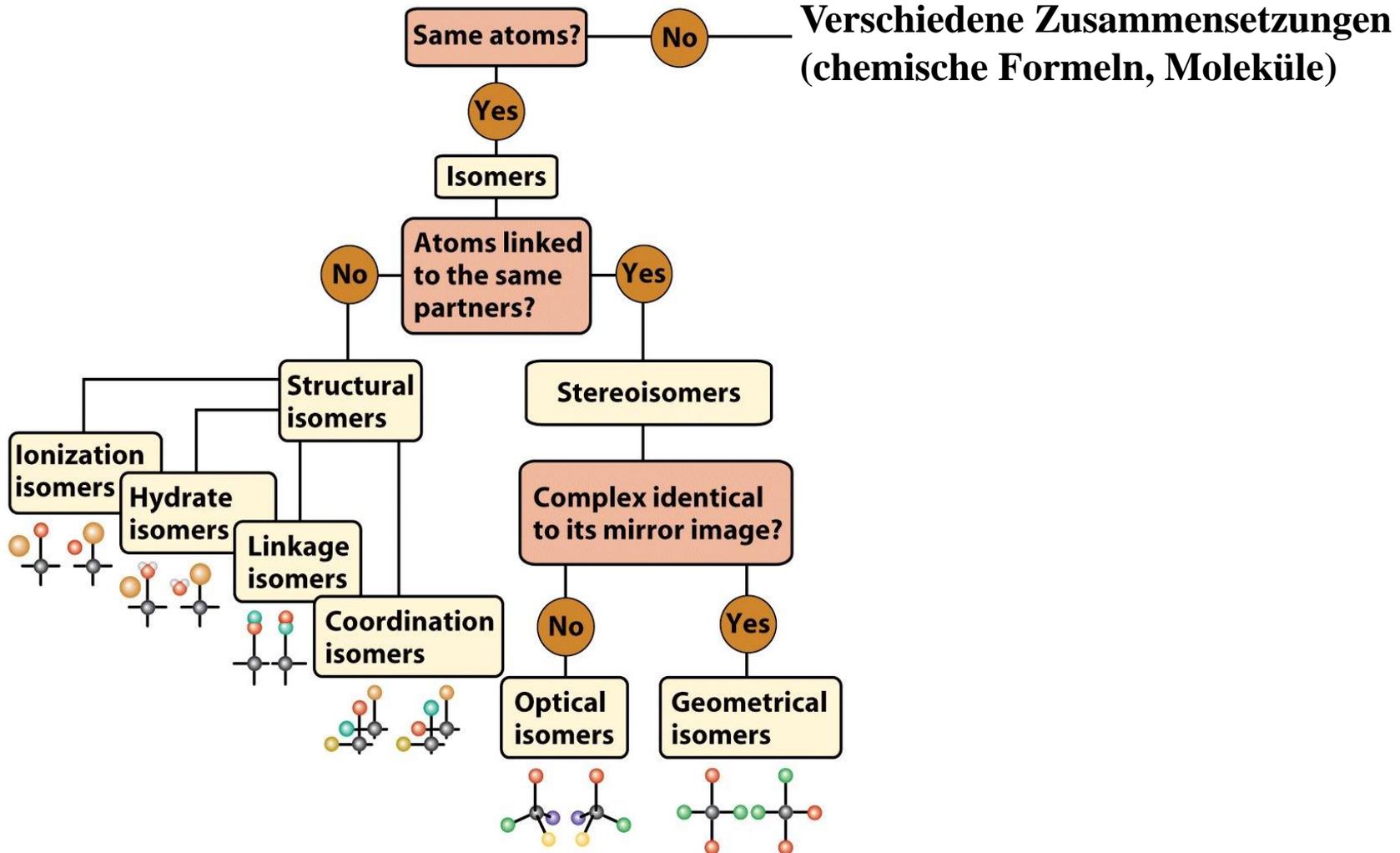
7. Stabilität von Komplexen

HSAB Konzept: Einteilung der Metallatome (Säuren) und Liganden (Basen)

	Basen	Säuren
Harte	$\text{NH}_3, \text{R-NH}_2, \text{N}_2\text{H}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-, \text{O}^{2-},$ $\text{R-OH}, \text{RO}^-, \text{R}_2\text{O}, \text{CO}_3^{2-}, \text{R-COO}^-,$ $\text{NO}_3^-, \text{PO}_4^{3-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{ClO}_4^-, \text{F}^-, \text{Cl}^-$ <i>Schwer deformierbare</i> <i>Elektronenhüllen</i>	$\text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ba}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+},$ $\text{Sr}^{2+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{VO}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{6+},$ $\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{7+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{3+}, \text{Al}^{3+},$ $\text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+}$ <i>Wirken stark polarisierend</i>
Grenzfälle	$\text{N}^{3-}, \text{N}_2, \text{Ph-NH}_2, \text{NO}_2^-, \text{Br}^-$ $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{SO}_3^{2-}$	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Rh}^{3+},$ $\text{Ir}^{3+}, \text{Ru}^{3+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$
Weiche	$\text{H}^-, \text{R}^-, \text{CN}^-, \text{CO}, \text{SCN}^-, \text{R}_3\text{P}, \text{R}_2\text{S},$ $\text{RS}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{I}^-$ <i>Leicht deformierbare</i> <i>Elektronenhüllen</i>	$\text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Hg}^+, \text{Hg}^{2+}, \text{Tl}^+,$ Me^0 <i>Wirken schwach polarisierend</i>

8. Strukturen und Isomere

Systematik: Verbindungen vs. Isomere



8. Strukturen und Isomere

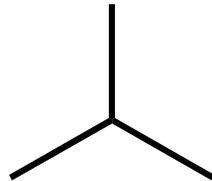
Isomere sind Verbindungen mit gleicher Molekülformel, aber unterschiedlicher räumlicher Anordnung der Atome

1. Struktur- oder Konstitutionsisomere

Konnektivität der Atome unterscheidet sich



Butan



2-Methylpropan (Isobutan)

2. Stereoisomere

Konnektivität der Atome ist identisch, aber die Anordnung der Atome im Raum unterscheidet sich

8. Strukturen und Isomere

1. Struktur- oder Konstitutionsisomerie

a) Ionisationsisomerie

- Tritt bei Komplexsalzen auf, in denen ein Ligand und ein Gegenion die Plätze vertauschen können

- Beispiel:



b) Hydratationsisomerie

- Spezialfall der Ionisationsisomerie, wobei H_2O entweder als Ligand oder als Kristallwasser auftritt

- Beispiel:



8. Strukturen und Isomere

1. Struktur- oder Konstitutionsisomerie

c) Koordinationsisomerie

- Bei Salzen, in denen Kationen und Anionen aus Komplexen bestehen, können die Liganden zwischen dem Kation und dem Anion vertauscht werden

- Beispiel:



d) Bindungs- oder Salzisomerie

- Liganden, die asymmetrisch sind und über mehrere mögliche Verknüpfungstellen verfügen, können unterschiedlich koordiniert sein

- Beispiele:

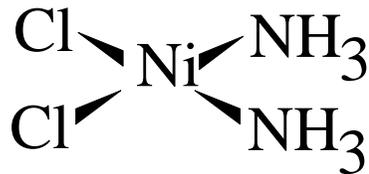


8. Strukturen und Isomere

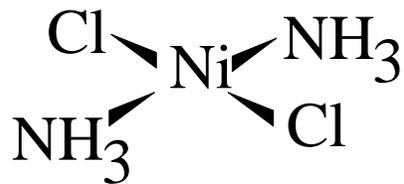
2. Stereoisomerie

a) cis-trans Isomerie

- Bei quadratisch-planaren oder oktaedrischen Komplexen, die zwei verschiedene Liganden L und L' besitzen, so dass der Bindungswinkel L-Z-L 90° (cis) oder 180° (trans) betragen kann
- Quadratisch-planare Komplexe

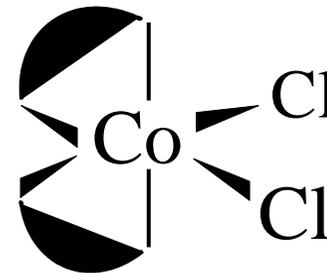


cis

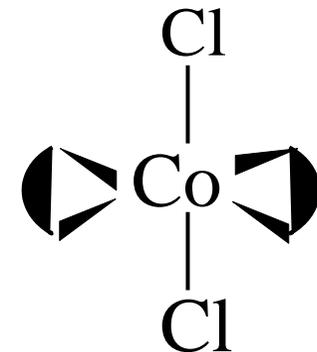


trans

Oktaedrische Komplexe



cis



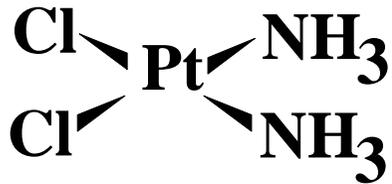
trans

Nicht spiegelbildliche Stereoisomere werden Diastereomere genannt!

Exkurs: cis-Platin

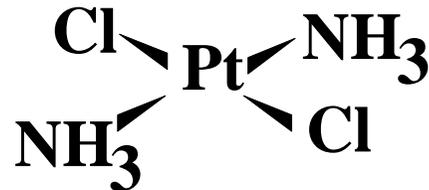
Der Metallkomplexe cis-Platin ist cancerostatisch

cis-Diammin-dichloro-platin(II) (Peyrones Salz)



orange-gelb

0,252 g/100 ml H₂O



hellgelb

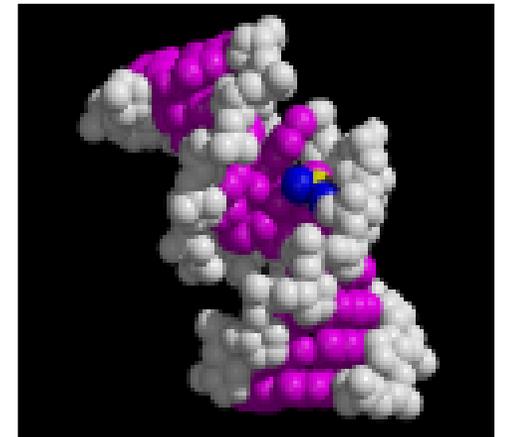
0,037 g/100 ml H₂O



**Das quadratisch-planare cis-Platin stört die
DNS-Struktur und führt zum Absterben der Krebszellen**

**⇒ Chemotherapeutikum bei Bronchialkarzinomen
und Tumoren im Urogenitaltrakt**

⇒ 95% Erfolg bei Hodenkrebs

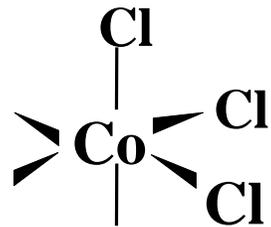


8. Strukturen und Isomere

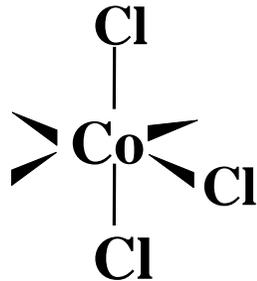
2. Stereoisomerie

b) fac-mer Isomerie

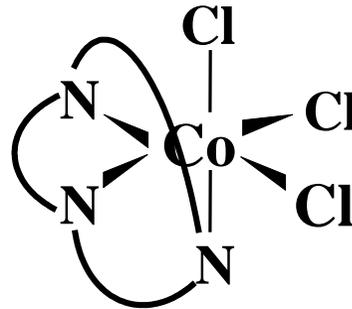
- **Besitzt ein oktaedrischer Komplex drei Liganden vom selben Typ, so können diese auf zwei Arten angeordnet sein**



fac(ial)



mer(idional)



Makrozyklische dreizählige Liganden erzwingen eine faciale Anordnung, z.B. 1,4,7-Triazacyclononan

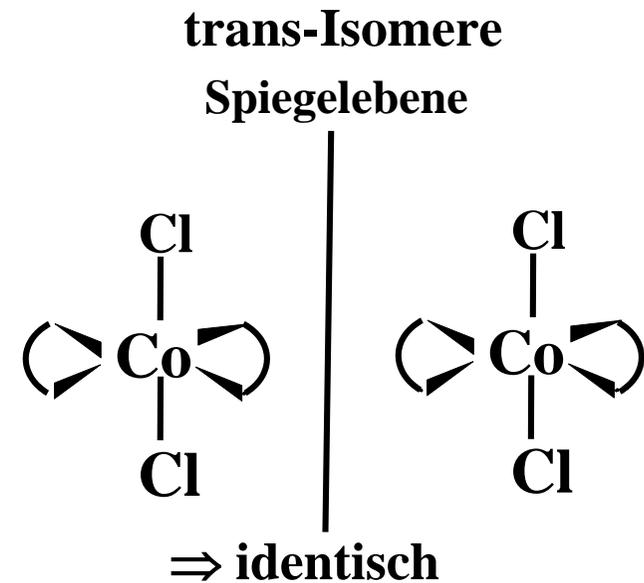
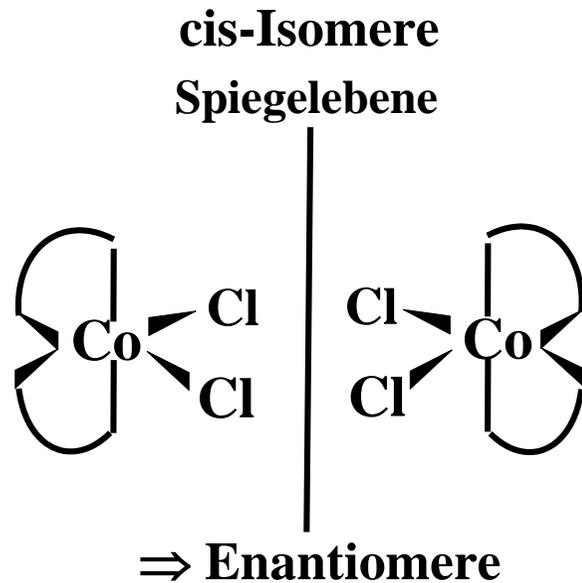
c) Optische Isomerie

- **Moleküle oder Komplexe, dessen Spiegelbild mit ihrem Bild nicht zur Deckung gebracht werden kann, werden als chiral bezeichnet**
- **Die zwei Isomere chiraler Moleküle (Bild und Spiegelbild) heißen Enantiomere**

8. Strukturen und Isomere

2. Stereoisomerie

c) Optische Isomerie am Beispiel oktaedrischer Cobaltkomplexe



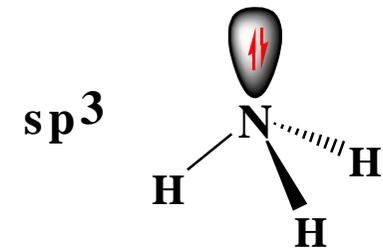
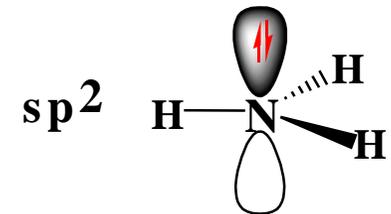
Zeigt ein Molekül Inversions- oder Spiegelsymmetrie, so ist es nicht chiral!

8. Strukturen und Isomere

Strukturen in der Hauptgruppenchemie

Vorhersage durch das **V**alence **S**hell **E**lectron **P**air **R**epulsion (**VSEPR**) Modell!

<u>Koordinationszahl</u>	<u>Polyeder</u>
2	lineare Anordnung
3	gleichseitiges Dreieck
4	Tetraeder
5	trigonale Bipyramide
6	Oktaeder
7	pentagonale Bipyramide
8	Dodekaeder, Hexaeder
9	dreifach überkapptes Prisma
10	Doppelt trigonal-bipyramidal
12	Ikosaeder

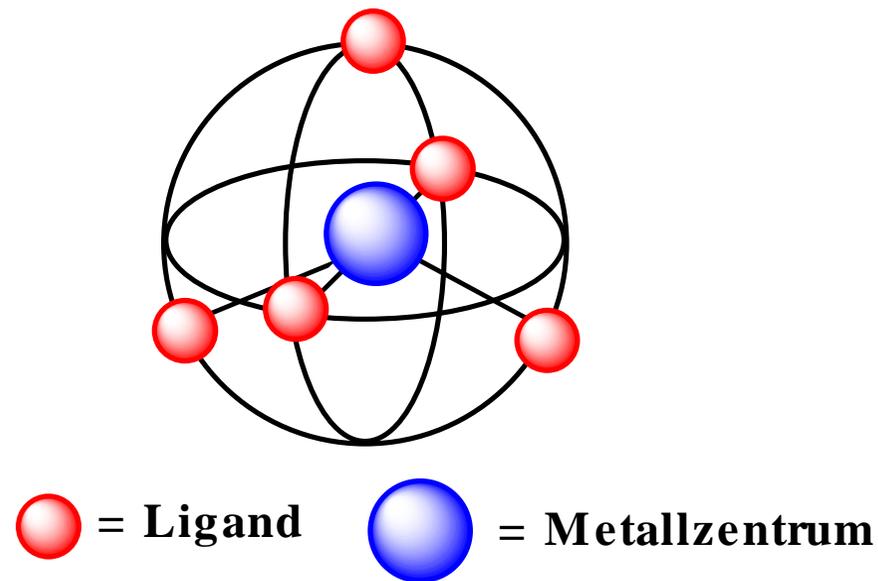


Freie Elektronenpaare haben einen größeren Platzbedarf als bindende Elektronenpaare

8. Strukturen und Isomere

Kepert-Modell

- ⇒ Die inter-Ligand Wechselwirkung ist abstoßend (repulsiv)
- ⇒ Die Liganden werden auf einer Kugelsphäre derart angeordnet, so dass die Abstoßung untereinander minimiert wird → siehe auch VSEPR-Modell



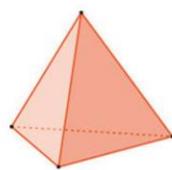
(David L. Kepert, Inorganic Stereochemistry, Springer, Berlin 1982)

8. Strukturen und Isomere

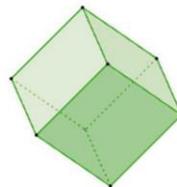
Geometrie von Komplexen

Koordinationszahl (KOZ, engl.: Coordination Number CN)

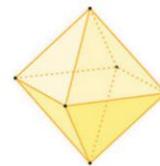
- Zahl der vom Zentralatom gebundenen Liganden
- Von 2 bis 12
- Abhängig von
 - Größe des Zentralatoms
 - sterische Wechselwirkungen zwischen den Liganden
 - elektronische Wechselwirkungen zwischen Zentralatom und den Liganden



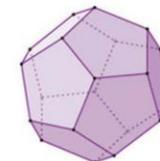
Tetraeder



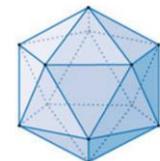
Hexaeder



Oktaeder



Dodekaeder



Ikosaeder

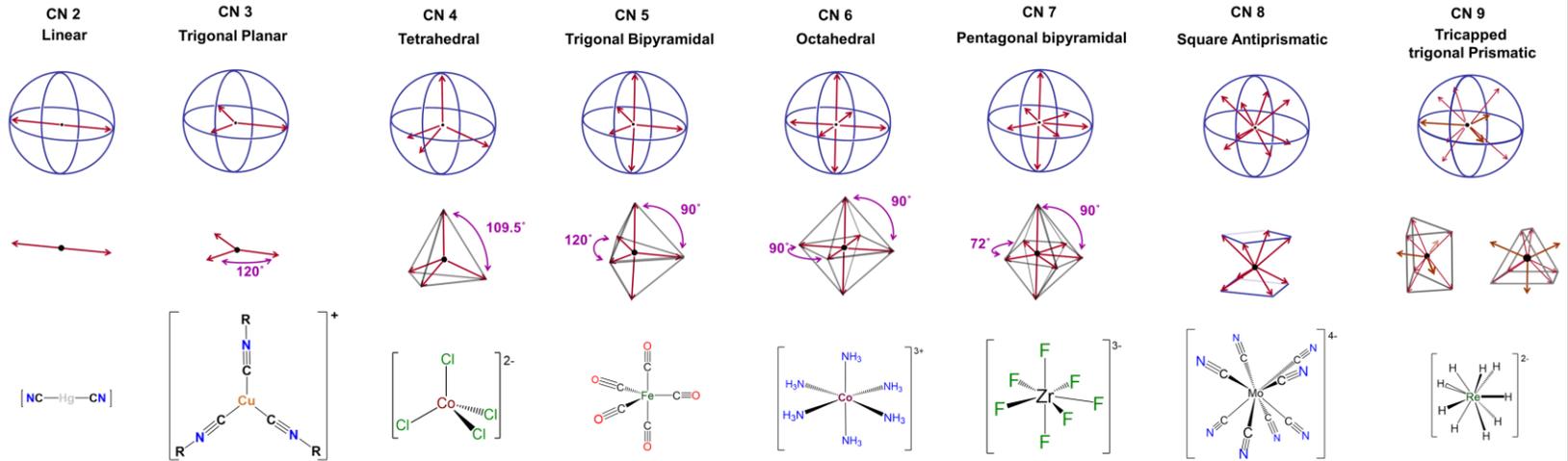
Koordinationspolyeder

- Geometrische Figur, welche die Ligandenatome um das Zentralatom bilden
- Symmetrie wird durch sterische und elektronische Bedingungen bestimmt

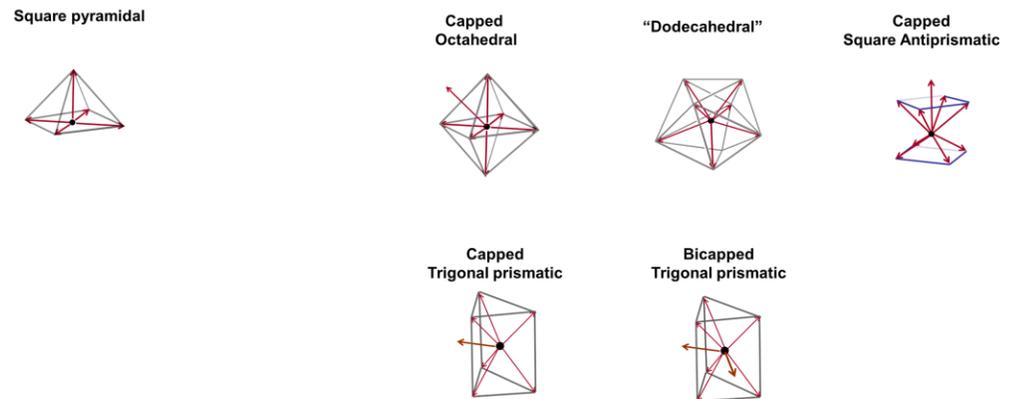
8. Strukturen und Isomere

Geometrie von Komplexen

Energetisch
günstigste
Konfiguration
(nach Kepert)



Alternative
energetisch
recht günstige
Geometrien



8. Strukturen und Isomere

Geometrie von Komplexen

Koordinationszahl 2

- Nur mit sperrigen Liganden oder mit Elementen der Gruppen 11 (IB) und 12 (IIB)
- Bevorzugt bei Metallen mit d^{10} -Elektronenkonfiguration
- Struktur: linear oder nahezu linear
- Hybridisierung: sp
- Beispiele: $[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{NH}_3)_2]^+$ $\text{H}_3\text{N}-\text{Ag}-\text{NH}_3$

Vgl.: lineare Alkine



8. Strukturen und Isomere

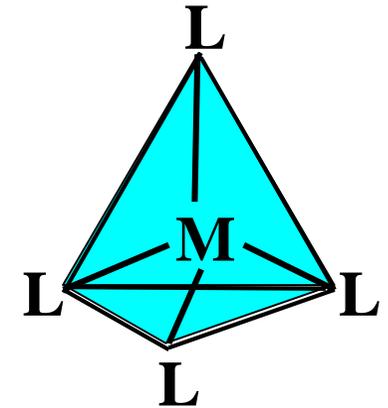
Geometrie von Komplexen

Koordinationszahl 4 (häufig)

1. Tetraedrische Koordination bevorzugt bei Metallen mit d^7 - oder d^{10} -Elektronenkonfiguration

Beispiele: $[\text{Al}^{\text{III}}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Cd}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{BF}_4]^-$

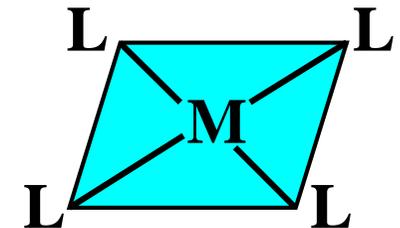
Hybridisierung: sp^3



2. Quadratisch-planare Koordination bevorzugt bei Metallen mit d^8 -Elektronenkonfiguration

Hybridisierung: sp^2d

Beispiele: $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$, $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{dimethylglyoxim})_2]$, $[\text{Au}^{\text{III}}\text{F}_4]^-$



8. Strukturen und Isomere

Geometrie von Komplexen

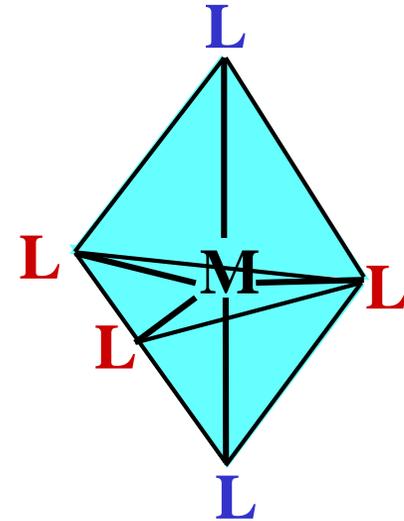
Koordinationszahl 5 (selten)

1. Trigonal-bipyramidale Koordination

Äquatoriale und **axiale (apikale)** Positionen

Hybridisierung: sp^3d

Beispiele: $Fe^0(CO)_5$, $[Sn^{IV}Cl_5]^-$

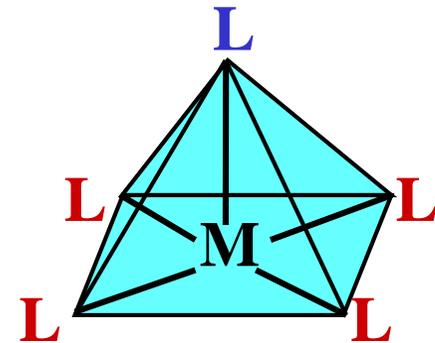


2. Quadratisch-pyramidale Koordination

bevorzugt bei stark asymmetrischer
Ligandensphäre, z.B. Oxoliganden (=O)

Hybridisierung: p^3d^2

Beispiel: $[V^{IV}O(acetylacetonate)_2]$



8. Strukturen und Isomere

Geometrie von Komplexen

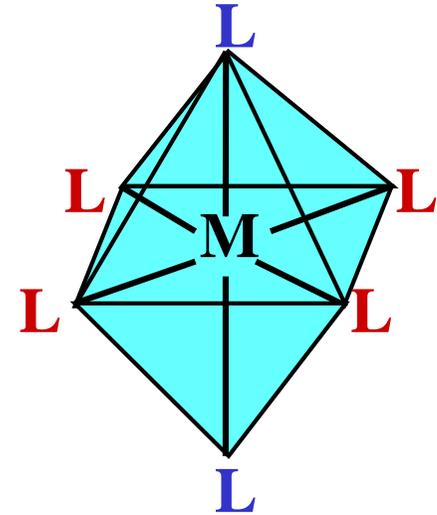
Koordinationszahl 6 (sehr häufig!)

1. Oktaedrische Koordination

Äquatoriale und **axiale (apikale)** Positionen

Hybridisierung: sp^3d^2

Beispiele: $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Al}^{\text{III}}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$

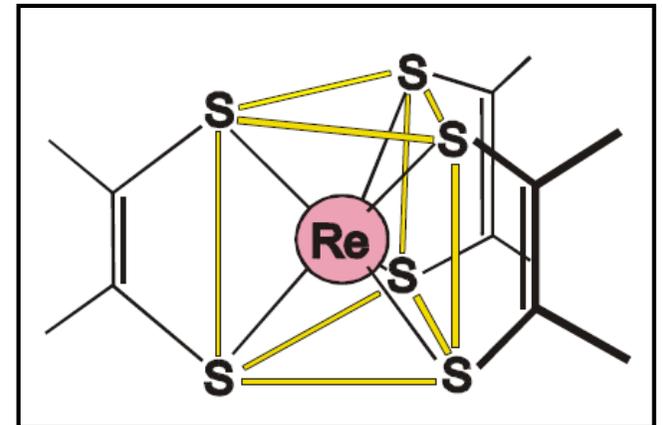


2. Trigonal-prismatische Koordination

Kann durch den sterischen Anspruch der Ligandensphäre erzwungen werden

Hybridisierung: spd^4

Beispiele: $[\text{Re}^{\text{VI}}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3]$, $[\text{W}^{\text{VI}}(\text{CH}_3)_6]$



8. Strukturen und Isomere

Geometrie von Komplexen

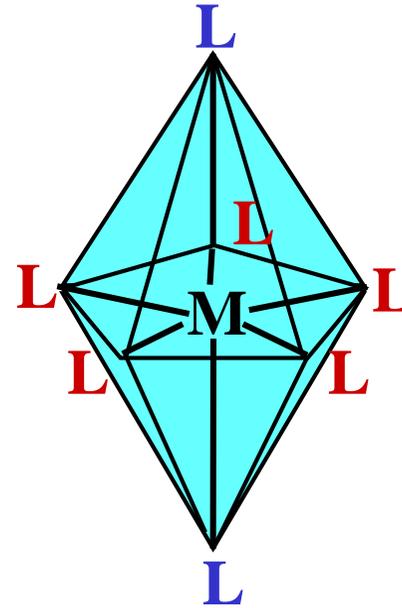
Koordinationszahl 7

1. Pentagonal-bipyramidale Koordination

Äquatoriale und **axiale (apikale)** Positionen

Hybridisierung: sp^3d^3

Beispiele: $I^{VII}F_7$, $[U^{VI}O_2F_5]^{3-}$, $[Hf^{IV}F_7]^{3-}$

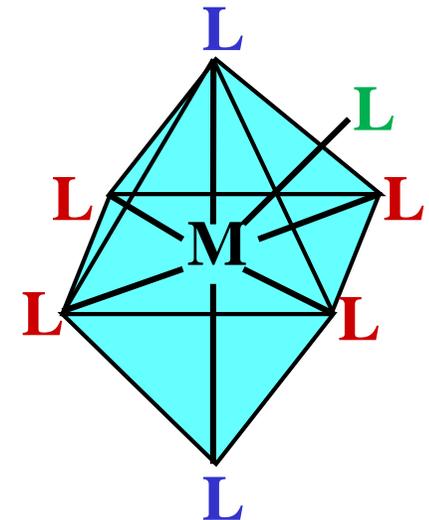


2. Überkappt trigonal-prismatische Koordination

Beispiel: $[Ta^{IV}F_7]^{3-}$

3. Überkappt oktaedrische Koordination

Beispiele: $[I^{V}F_6]^-$, $[Nb^{IV}OF_6]^{3-}$

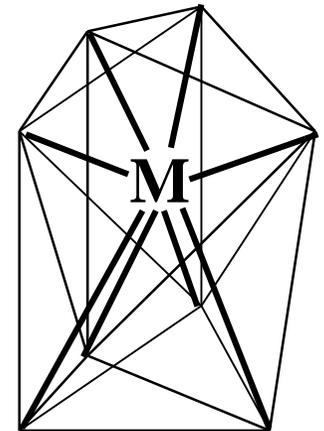
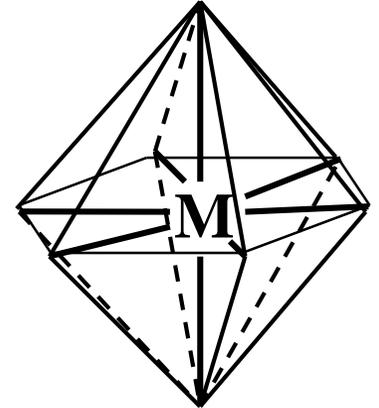
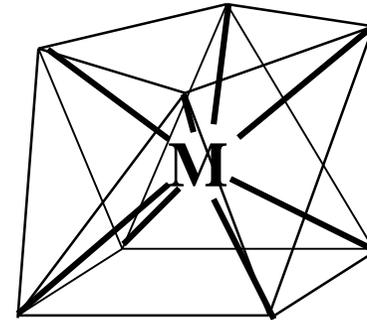
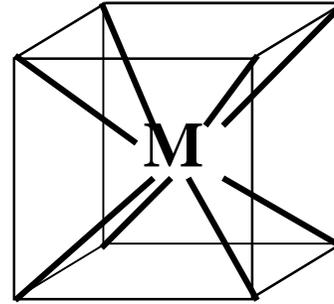


8. Strukturen und Isomere

Geometrie von Komplexen

Koordinationszahl 8

1. **Kubische Koordination (selten)**
Beispiel: $[\text{UF}_8]^{3-}$
2. **Hexagonal-bipyramidale Koordination**
Beispiele: $[\text{UO}_2(\text{acetylacetonate})_3]$
3. **Quadratisch-antiprismatische Koordination**
Beispiele: $[\text{TaF}_8]^{3-}$, $[\text{ReF}_8]^{3-}$
4. **Dodekaedrische Koordination**
Beispiel: $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$, $[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$

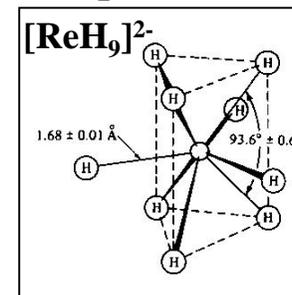


Der Energieunterschied zwischen den Konfiguration wird mit steigender Koordinationszahl immer geringer
⇒ Fluktuationen zwischen verschiedenen Konfigurationen

8. Strukturen und Isomere

Geometrie von Komplexen

KOZ	Strukturtypen	Beispiele
2	linear	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
3	trigonal-planar, trigonal-pyramidal	$[\text{HgI}_3]^-$
4	tetraedrisch, quadratisch-planar	$[\text{NiCl}_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$
5	trigonal-bipyramidal, quadratisch-pyramidal	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]^0$
6	oktaedrisch, trigonal-prismatisch	$[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$
7	pentagonal-bipyramidal, überkappt trigonal-prismatisch, überkappt oktaedrisch	
8	kubisch, hexagonal-bipyramidal, dodekaedrisch, quadratisch-antiprismatisch	
9	dreifach überkappt prismatisch	$[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$, $[\text{ReH}_9]^{2-}$
10	doppelt trigonal-bipyramidal	$(\text{PPh}_3\text{Et})_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5]$
12	ikosaedrisch	$(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_2)_6]$



8. Strukturen und Isomere

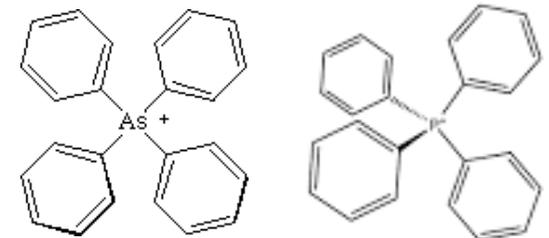
Geometrie von Komplexen

Realisierung niedriger Koordinationszahlen

- Metalle in niedrigen Oxidationszahlen oder kleine Metallkationen in hohem Oxidationszustand
- Liganden mit π -Rückbindung: Carbonyle, O^{2-} , N^{3-}
- Weiche Donoratome (N, C, P, S)
- Große sperrige Liganden
- Gegenionen geringer Basizität, wie z.B. $CF_3SO_3^-$, BF_4^- , PF_6^-

Realisierung hoher Koordinationszahlen

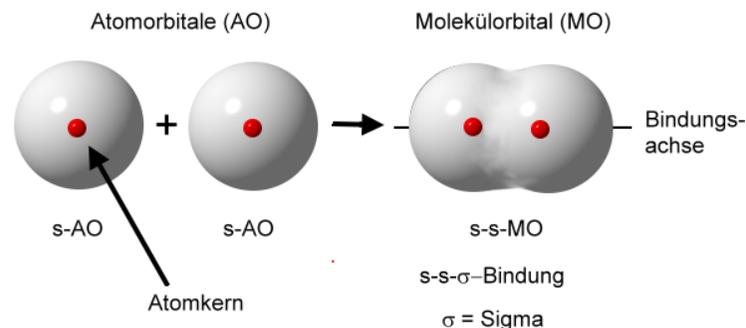
- Metalle mit mittlerer Oxidationsstufe
- Harte Donoratome (F, O, N, ...)
- Liganden mit geringem sterischen Anspruch
- Große nicht-acide Kationen, wie z.B. $[P(Ph_4)]^+$ oder $[As(Ph_4)]^+$



9. Bindungskonzepte

Die chemische Bindung in Komplexen wird nach drei Theorien beschrieben

- Valence Bond (VB) Theorie
- Kristallfeld- bzw. Ligandenfeldtheorie
- Molekülorbital (MO) Theorie



Die Valence (VB) Bond Theorie ([W. Heitler, F. London, Zeitschrift für Physik 44 \(1927\) 455](#))

Erklärung der

- Geometrie (meistens)
- magnetischen Eigenschaften
- aber nicht der Farbigkeit von Übergangsmetallkomplexen!

Das VB-Modell fordert für Koordinationsverbindungen:

Es werden kovalente Bindungen durch Überlappung von leeren Metallorbitalen (Säuren) mit gefüllten Orbitalen einer Donorgruppe (Basen) gebildet, d.h. die Liganden müssen mindestens ein freies Elektronenpaar besitzen.

9. Bindungskonzepte

Die Valenzelektronenzahl

18-Valenzelektronen (VE)-Regel

- Die 18-VE-Regel (**Nevil V. Sidgwick 1927**) besagt, dass thermodynamisch stabile Übergangsmetallkomplexe dann vorliegen, wenn das Metallatom über 18 VE verfügt und so die Elektronenkonfiguration des im Periodensystem folgenden Edelgases erreicht



- Viele, aber längst nicht alle, Komplexe folgen der 18-VE-Regel!
- Je niedriger die Oxidationsstufe des Metallatoms, je niedriger die Ordnungszahl des Metallatoms und je höher die π -Akzeptorfähigkeit der Liganden ist, desto eher wird die 18-VE-Regel erfüllt
⇒ metallorganische Verbindungen (Organometallverbindungen)

Die Elektronenzahl des Metallatoms wird durch Addition der Anzahl seiner Valenzelektronen in der jeweiligen Oxidationsstufe und der Anzahl der Bindungselektronen, welche von den Liganden eingebracht werden, ermittelt!

9. Bindungskonzepte

Die 18-VE-Regel

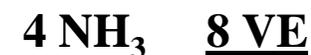
Typische Beispiele



18 VE



18 VE



18 VE

Beispiele, bei denen die Regel verletzt wird



15 VE



20 VE



15 VE

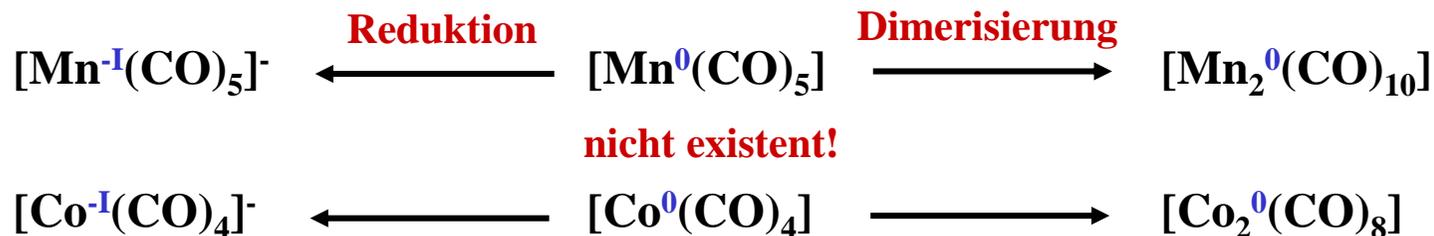
9. Bindungskonzepte

Die 18-VE-Regel

Metallorganische Verbindungen folgen der 18-VE-Regel in den allermeisten Fällen!

$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$
Cr 6 VE	Fe 8 VE	Ni 10 VE
6 CO <u>12 VE</u>	5 CO <u>10 VE</u>	4 CO <u>8 VE</u>
18 VE	18 VE	18 VE

Besitzt das Metall eine ungerade Anzahl an Elektronen, so werden leicht Dimere gebildet oder der Komplex wird leicht reduziert



9. Bindungskonzepte

Die 18-VE-Regel

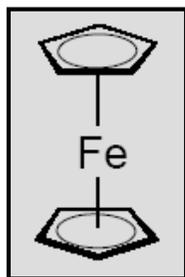
Der Carbonyl-Ligand (CO) ist, wie viele andere Liganden (CN⁻, NH₃, OH⁻, H₂O, Olefine, ...), ein typischer 2-Elektronendonator

Ein Ligand kann aber auch als Mehrelektronendonator auftreten:

Butadien 4 → Ligand in der Polymerisation via Ziegler-Natta Katalysator

Cyclopentadienyl-Radikal 5

Benzen (Benzol) 6



Fe 8 VE

2 C₅H₅· 10 VE

18 VE

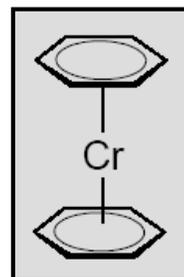


Mn⁺ 6 VE

5 CO 10 VE

1 C₂H₄ 2 VE

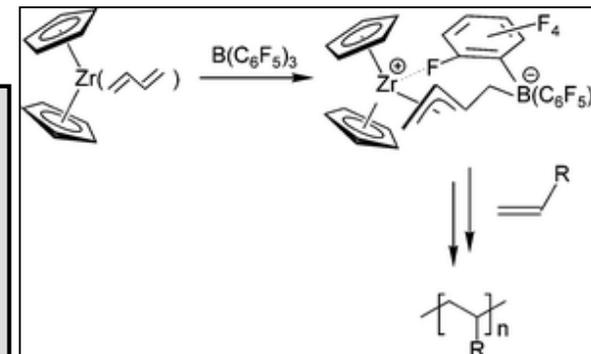
18 VE



Cr 6 VE

2 C₆H₆ 12 VE

18 VE

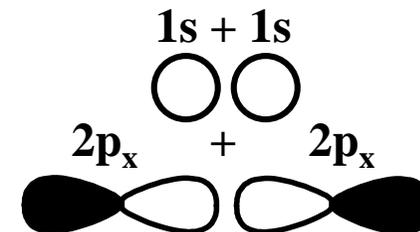


9. Bindungskonzepte

Die Valence Bond (VB) Theorie („revisited“)

Annahmen der VB Theorie

1. Wechselwirkung der Atome bei ihrer Annäherung
2. Lokalisierte Bindung durch Überlappung geeigneter Atomorbitale
3. Entstehung eines gemeinsamen Orbitals (mathematisch: Linearkombination der Wellenfunktionen, engl.: Linear Combination of Atomic Orbitals LCAO)
4. Besetzung mit einem Elektronenpaar, wobei die Spins der beiden Elektronen antiparallel sein müssen (\rightarrow Pauli-Prinzip)
5. Erhöhung der Elektronendichte zwischen den Kernen, wodurch es zu einer Anziehung zwischen den positiven Kernen und der negativen Elektronenwolke kommt
6. Eine Bindung erfolgt nur wenn die überlappenden Atomorbitale eine geeignete Symmetrie besitzen (\rightarrow +/+ oder -/-)!
7. Die Struktur des Moleküls wird durch die Geometrie der Orbitale bestimmt



Die tatsächlich gefundene Molekülgeometrie kann aber nicht immer durch reine s-, p- und d-Atomorbitale erklärt werden \Rightarrow Hybridisierung (Modell)

9. Bindungskonzepte

Die Valence Bond (VB) Theorie

Linus Pauling + John Clarke Slater entwickelten die Theorie weiter

⇒ Die räumliche Anordnung der Liganden wird durch das VSEPR-Modell vorhergesagt und durch die Hybridisierung der Orbitale am Zentralatom erklärt:

<u>Hybridisierung</u>	<u>bevorzugte Koordinationsgeometrie</u>	<u>LCAOs für sp³-Hybridisierung</u>
sp	linear	
sp ²	trigonal-planar	$\psi_1 = \frac{1}{2}(\psi_s + \psi_{p_x} + \psi_{p_y} + \psi_{p_z})$
sp ² d	quadratisch-planar	
sp ³	tetraedrisch	$\psi_2 = \frac{1}{2}(\psi_s + \psi_{p_x} - \psi_{p_y} - \psi_{p_z})$
sp ³ d	trigonal-bipyramidal	
sp ³ d ²	oktaedrisch	$\psi_3 = \frac{1}{2}(\psi_s - \psi_{p_x} + \psi_{p_y} - \psi_{p_z})$
sp ³ d ³	pentagonal-bipyramidal	
sp ³ d ⁴	kubisch	$\psi_4 = \frac{1}{2}(\psi_s - \psi_{p_x} - \psi_{p_y} + \psi_{p_z})$

- Bei der Hybridisierung handelt es sich um eine mathematische Operation und nicht um die physikalische Realität
- Nur Atomorbitale ähnlicher Energie bilden Hybridorbitale

9. Bindungskonzepte

Die Valence Bond (VB) Theorie in der Koordinationschemie

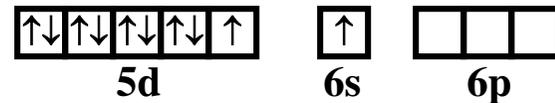


Formal lässt sich die Komplexbildung in folgende Schritte zerlegen

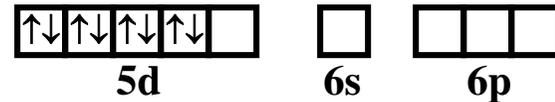
Vorgehen

Beispiel: Tetrachloroplatinat(II) $[Pt^{II}Cl_4]^{2-}$

1. Elektronenkonfiguration des Metallatoms?



2. Bildung des entsprechenden Metallkations durch Ionisation



3. **Hybridisierung** der freien Metall-Orbitale



4. Bildung kovalenter σ -Bindungen durch Überlappung der leeren Metall-Hybrid-Orbitale mit den besetzten Ligand-Orbitalen (freie Elektronenpaare

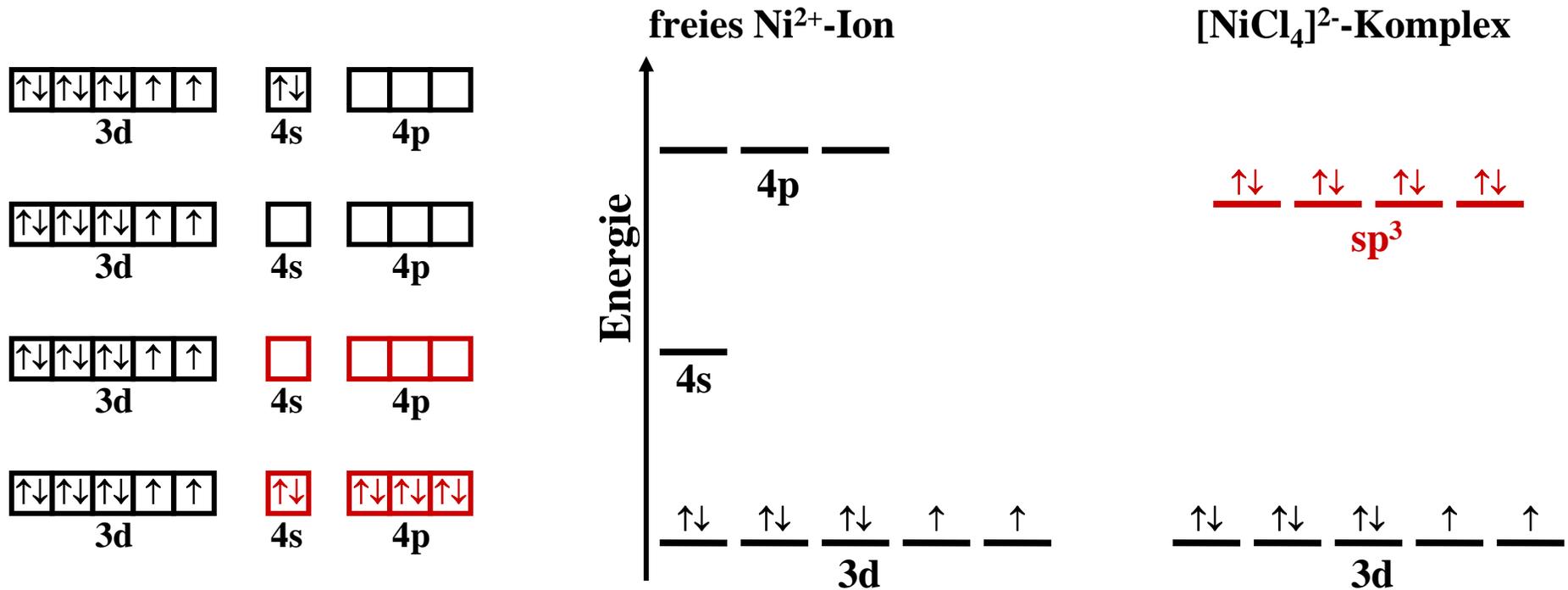


sp^2d -Hybrid, quadratisch-planar, diamagnetisch

9. Bindungskonzepte

Die Valence Bond (VB) Theorie

Weiteres Beispiel: Tetrachloronickelat(II) $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$



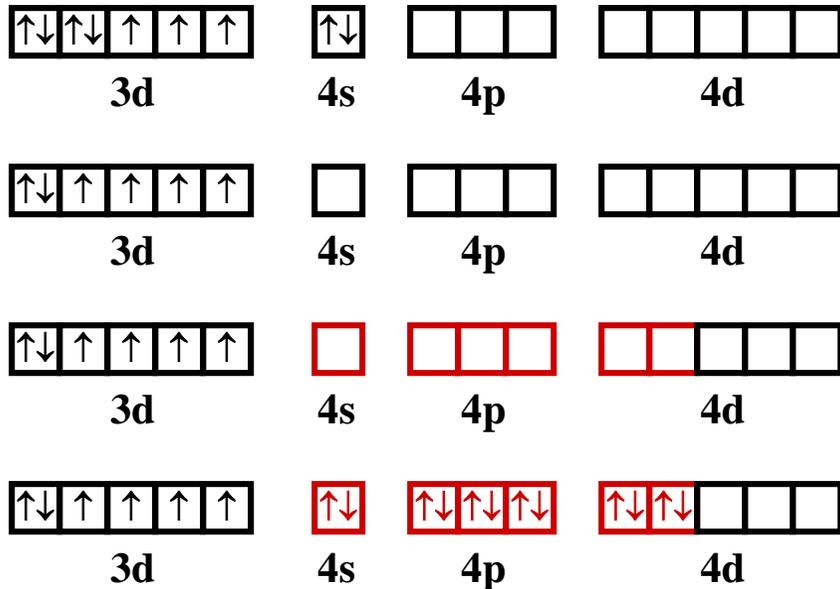
sp^3 -Hybrid, tetraedrisch, paramagnetisch (zwei ungepaarte Elektronen: $\mu_{\text{berechnet}} = 2,83 \mu_{\text{B}}$)

9. Bindungskonzepte

Die Valence Bond (VB) Theorie

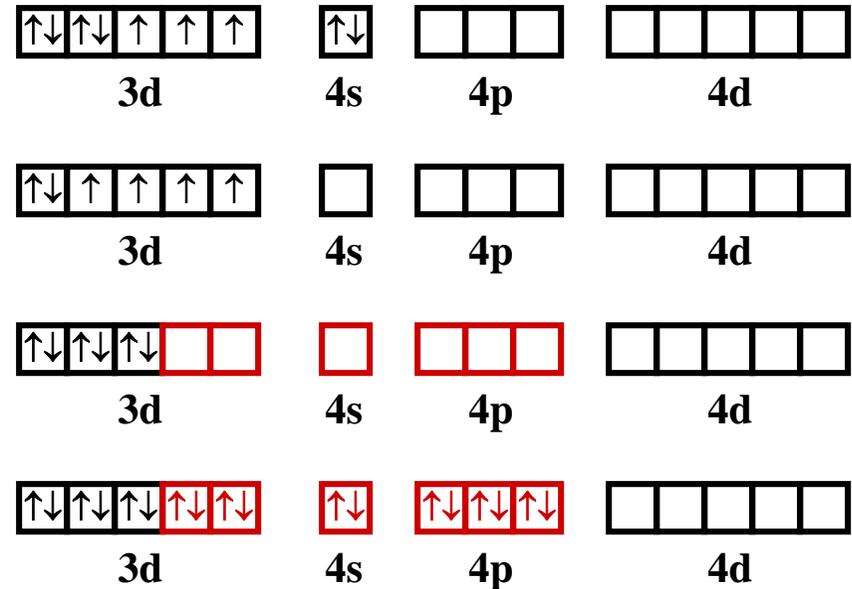
High- und low-spin Komplexe

High-spin $[\text{Co}^{\text{III}}\text{F}_6]^{3-}$



sp^3d^2 -Hybrid, oktaedrisch,
paramagnetisch (4 ungepaarte Elektronen)
„magnetisch normal“

Low-spin $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$



sp^3d^2 -Hybrid, oktaedrisch,
diamagnetisch (keine ungepaarten Elektronen)
„magnetisch anomal“

9. Bindungskonzepte

Schwächen der Valence Bond (VB) Theorie

Keine Erklärung für

- Bestimmte Sonderfälle bzgl. des Magnetismus: O₂, low-spin Komplexe
- Temperaturabhängigkeit des magnetischen Momentes
- Spektroskopische Eigenschaften der Komplexe (Absorptionsspektren)
- Eigenschaften elektronisch angeregter Zustände

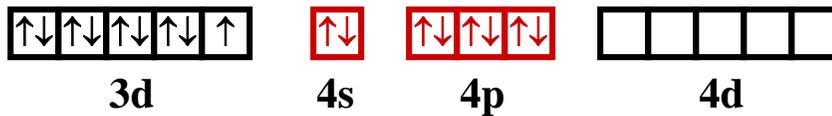
Außerdem versagt die VB Theorie häufig bei der Vorhersage der Struktur quadratisch-planarer Komplexe

Beispiel: [Cu(NH₃)₄]²⁺ ist quadratisch-planar, aber nach der VB Theorie sollte der Komplex aufgrund der erwarteten sp³-Hybridisierung tetraedrisch aufgebaut sein

Cu²⁺-Ion



[Cu^{II}(NH₃)₄]²⁺



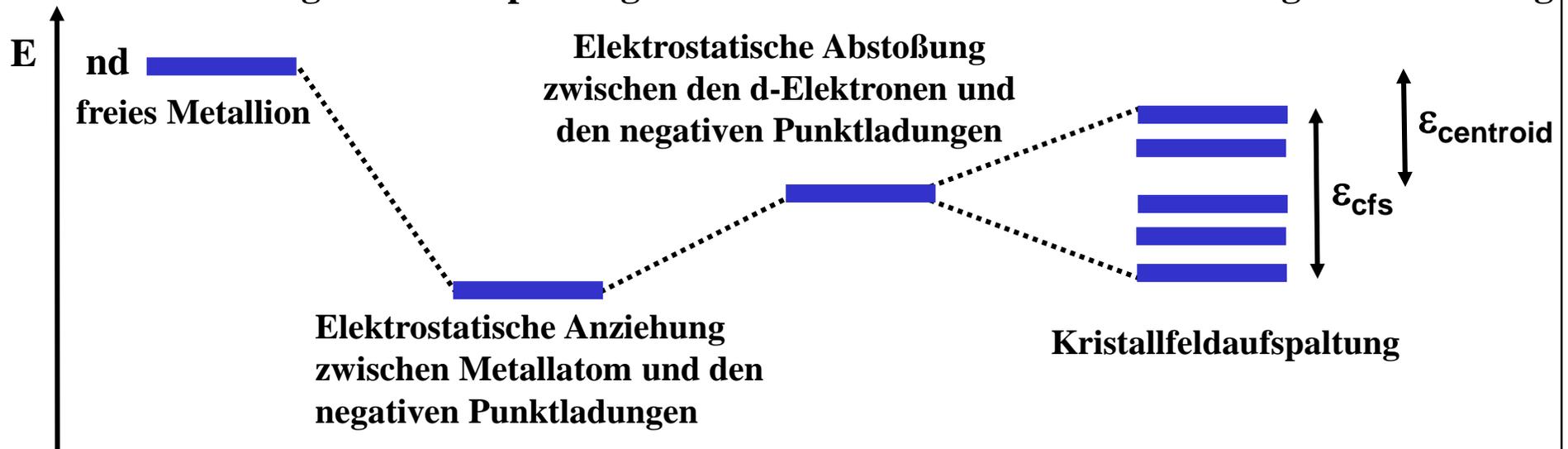
9. Bindungskonzepte

Die Kristallfeldtheorie

Annahmen

- Das isolierte Metallatom besitzt **fünf** entartete **d-Orbitale**
- Das Metallatom befindet sich in einer chemischen Umgebung aus elektrischen Punktladungen
- Zwischen dem Metallatom und den Liganden existieren nur elektrostatische Wechselwirkungen

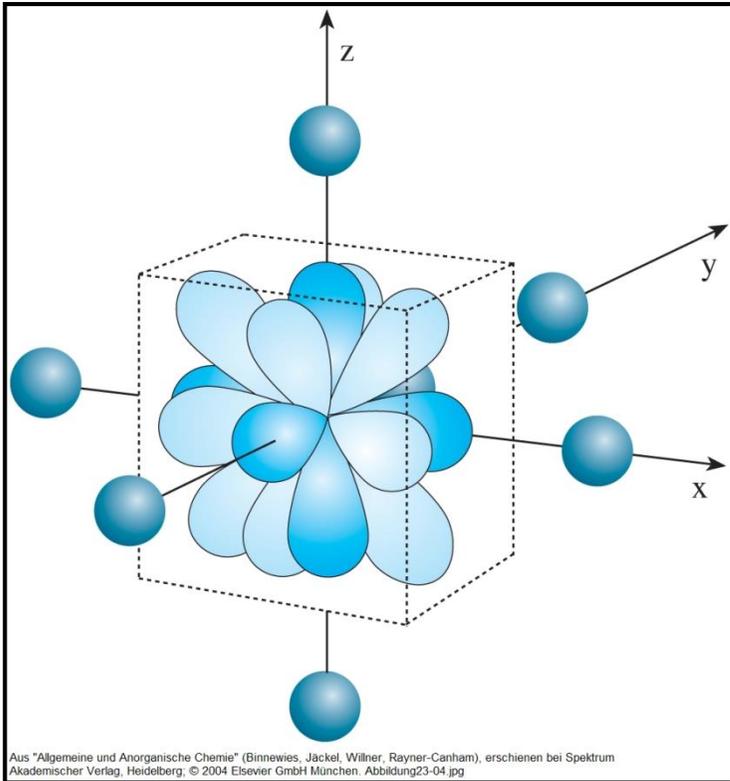
Schrittweise Bildung eines Komplexes gemäß Kristallfeldtheorie → Aufhebung der Entartung



9. Bindungskonzepte

Die Kristallfeldtheorie

Oktaedrisches Kristallfeld



$$Dq = 1/6 \cdot [z \cdot e^2 \cdot \langle r^4 \rangle / 4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot a^5]$$

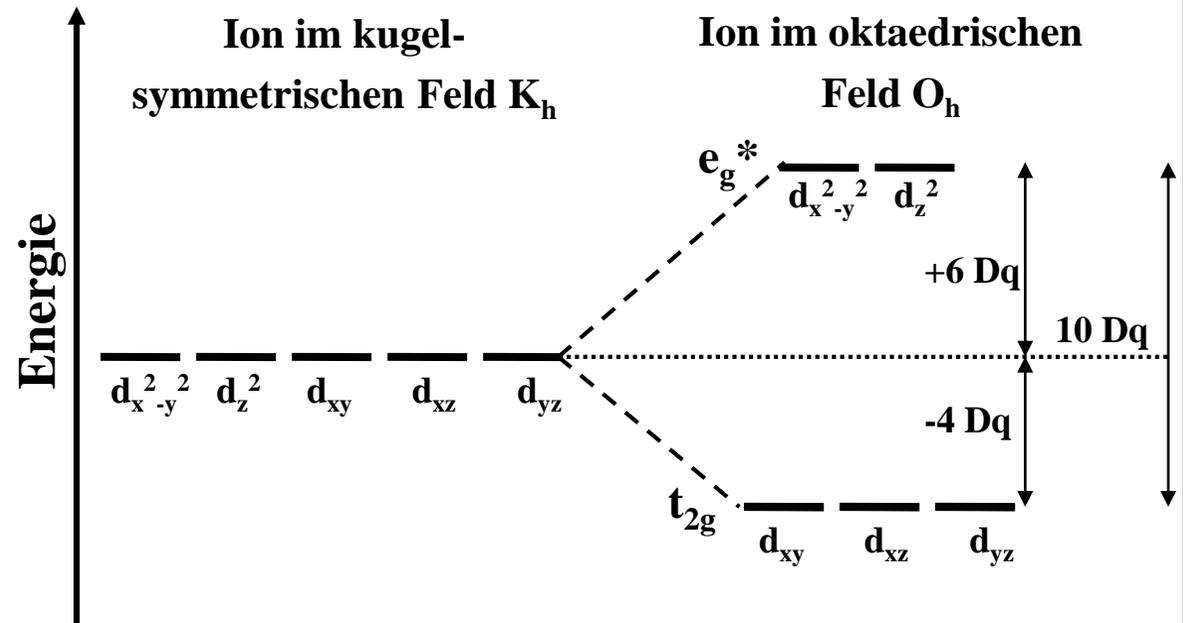
mit

z = Formalladung des Metallions

e = Ladung des Elektrons = $1,602 \cdot 10^{-19}$ C

r = Mittlerer Abstand d-Elektron vom Atomkern

a = Metall-Ligand-Abstand



Der Energieabstand zwischen den t_{2g} und den e_g^* -Orbitalen wird auch historisch bedingt als $10 Dq$ oder Δ_0 bezeichnet ($10 Dq \sim 0,6 - 6,0$ eV $\sim 5000 - 50000$ cm $^{-1}$ $\sim 200 - 2000$ nm)

9. Bindungskonzepte

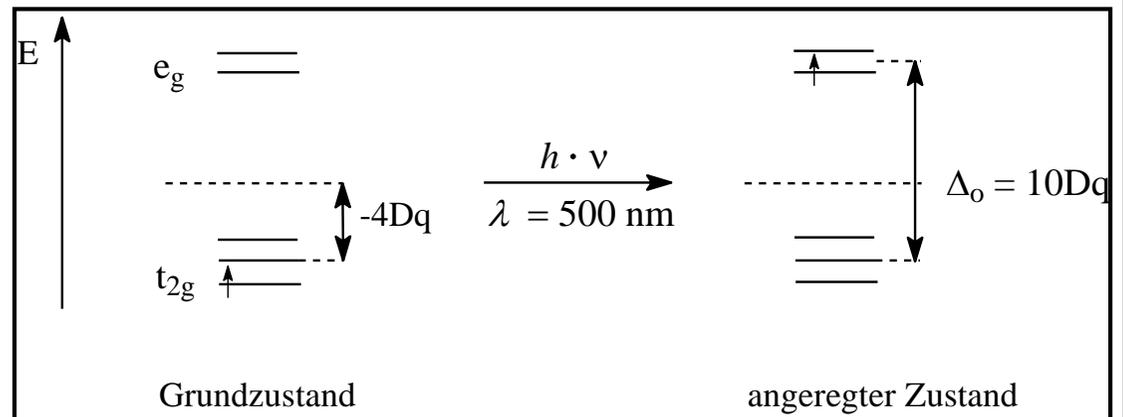
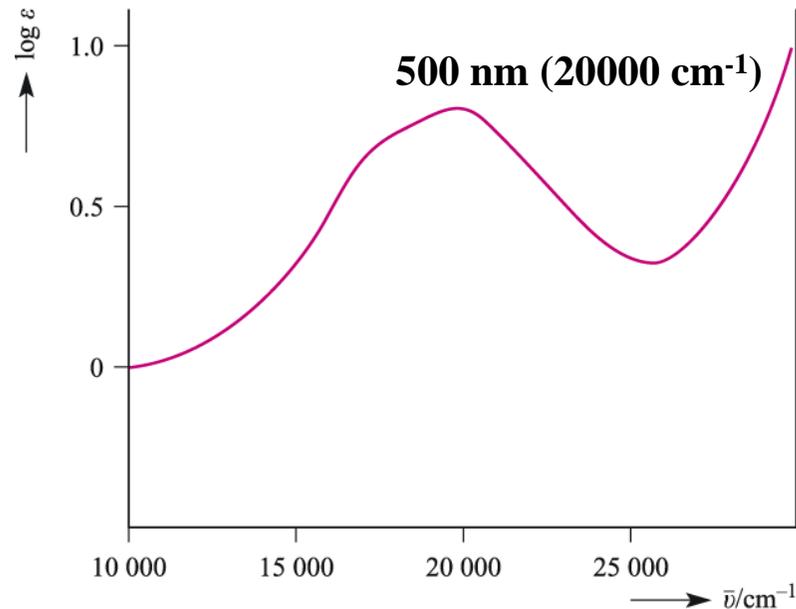
Die Kristallfeldtheorie

Oktaedrisches Kristallfeld (1 d-Elektron)

Beispiel: $[\text{Ti}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $[\text{Ar}]3d^1$, oktaedrisch, paramagnetisch

Der Komplex ist blau-violett gefärbt, d.h. die Absorptionsbande liegt bei etwa 500 nm

Nur eine Absorptionsbande wird auch bei high-spin d^4 , high-spin d^6 und d^9 Ionen beobachtet!



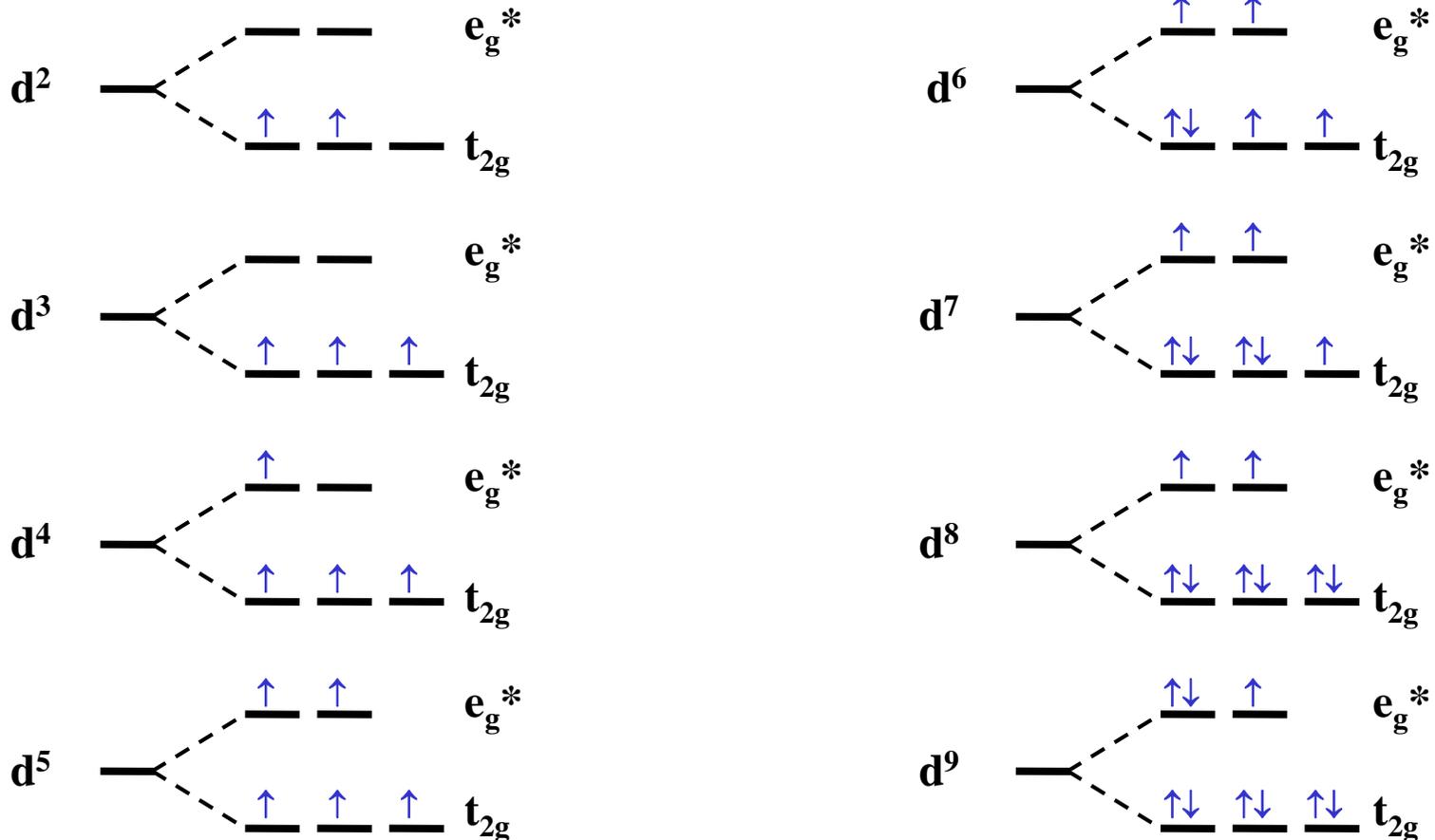
$$\begin{aligned}\Delta_0 &= h \cdot c / \lambda \\ &= 3,97 \cdot 10^{-19} \text{ J/Photon (x } N_A) \\ &= 239 \text{ kJ/mol Photonen}\end{aligned}$$

9. Bindungskonzepte

Die Kristallfeldtheorie

Oktaedrisches Kristallfeld (n d-Elektronen)

Schwaches Kristallfeld, schwache Elektron-Elektron-Wechselwirk., **high-spin** Konfiguration

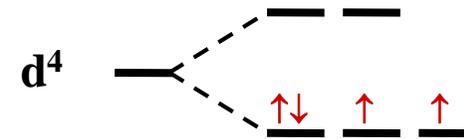
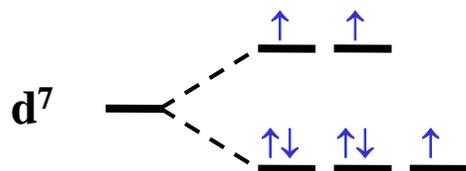
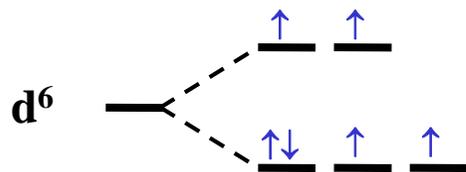
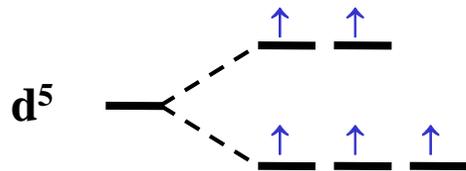
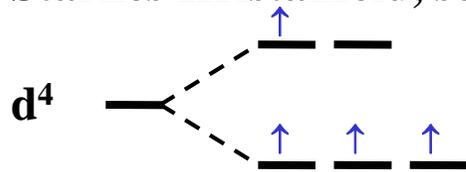


9. Bindungskonzepte

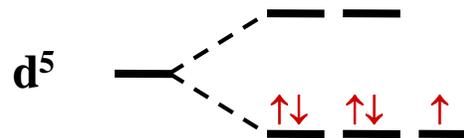
Die Kristallfeldtheorie

Oktaedrisches Kristallfeld (n d-Elektronen)

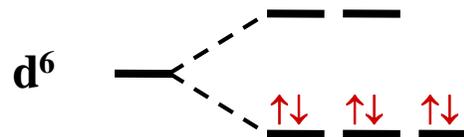
Starkes Kristallfeld, schwache Elektron-Elektron-Wechselwirkung: **high-spin** vs. **low-spin**



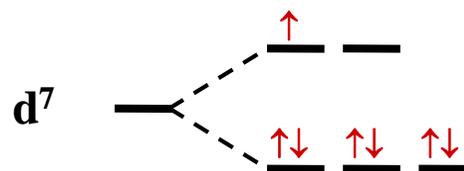
1 x Spinpaarungsenergie



2 x Spinpaarungsenergie



2 x Spinpaarungsenergie



1 x Spinpaarungsenergie

9. Bindungskonzepte

Die Kristallfeldtheorie

Kristallfeldstabilisierungsenergie KFSE im oktaedrischen Kristallfeld

$$\text{KFSE} = x(-4Dq_0) + y(+6Dq_0) + \text{SPE}$$

x = Anzahl Elektronen in t_{2g} -Orbitalen

SPE = SpinPaarungsEnergie

y = Anzahl Elektronen in e_g^* -Orbitalen

d^n	KFSE high-spin	KFSE low-spin	ΔKFSE	Beispiele
0	0 Dq_0	-	-	Sc ³⁺ , Y ³⁺ , Ln ³⁺ , Ti ⁴⁺
1	-4 Dq_0	-	-	Ti ³⁺
2	-8 Dq_0	-	-	V ³⁺
3	-12 Dq_0	-	-	Cr ³⁺ , Mo ³⁺ , W ³⁺
4	-6 Dq_0	-16 Dq_0 + 1 SPE	-10 Dq_0 + 1 SPE	Mn ³⁺
5	0 Dq_0	-20 Dq_0 + 2 SPE	-20 Dq_0 + 2 SPE	Mn ²⁺ , Fe ³⁺ , Ru ³⁺
6	-4 Dq_0	-24 Dq_0 + 2 SPE	-20 Dq_0 + 2 SPE	Co ³⁺ , Ru ²⁺ , Ir ³⁺
7	-8 Dq_0	-18 Dq_0 + 1 SPE	-10 Dq_0 + 1 SPE	Co ²⁺
8	-12 Dq_0	-	-	Ni ²⁺
9	-6 Dq_0	-	-	Cu ²⁺
10	0 Dq_0	-	-	Cu ⁺ , Zn ²⁺

Spinpaarung tritt auf, wenn $10 Dq > \text{SPE}$ ist: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $\Delta_O = 35.000 \text{ cm}^{-1}$, SPE = 19.000 cm^{-1}

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $\Delta_O = 13.700 \text{ cm}^{-1}$, SPE = 22.000 cm^{-1}

9. Bindungskonzepte

Die Kristallfeldtheorie

Kristallfeldaufspaltung im oktaedrischen Kristallfeld ($10 Dq, \Delta_o$)

Konsequenzen

- High-spin Komplexe sind labiler als low-spin Komplexe → Katalyse
- Ionen mit d^3 (Cr^{3+} , Mo^{3+} , W^{3+}) sowie mit d^6 low-spin (Co^{3+} , Rh^{3+} , Ir^{3+}) Konfiguration bilden besonders inerte Komplexe

Größe der Kristallfeldaufspaltung

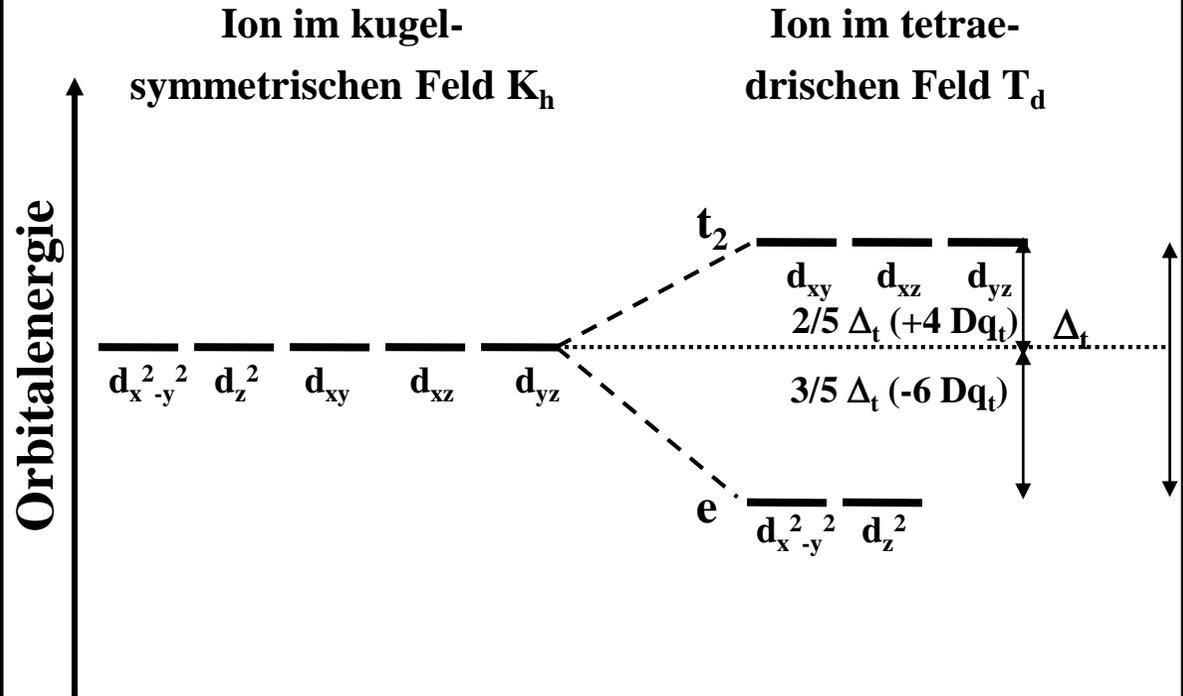
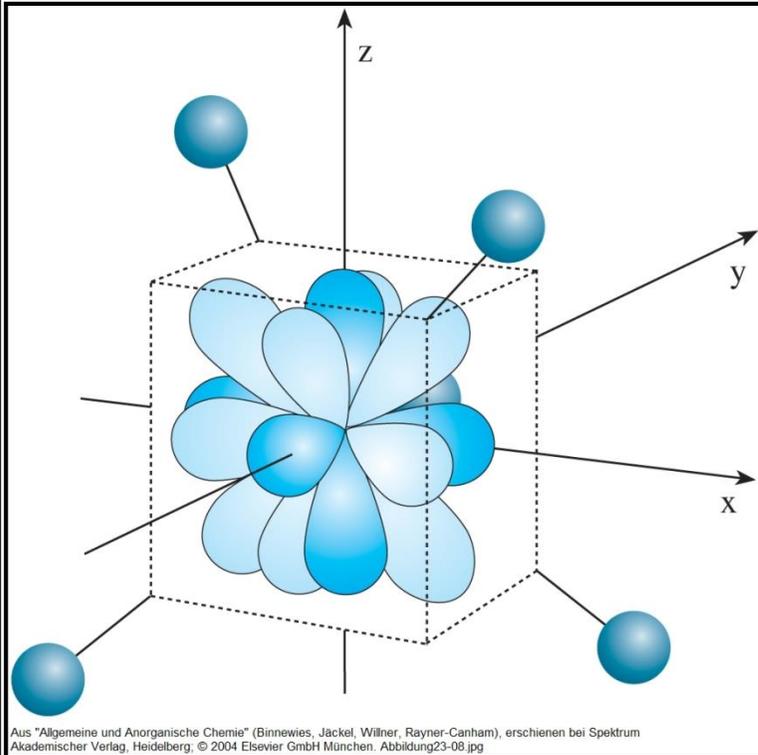
- Ordnungszahl des Metallatoms (Stellung im Periodensystem)
Mit steigender Ordnungszahl nimmt die Kernladung zu, wodurch die elektrostatische Feldstärke E zunimmt
Trend $10 Dq$: $3d \xrightarrow{\sim +50\%} 4d \xrightarrow{\sim +25\%} 5d$

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 22.870 cm^{-1}	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 34.100 cm^{-1}	$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 41.200 cm^{-1}
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 23.200 cm^{-1}	$[\text{Rh}(\text{en})_3]^{3+}$ 34.600 cm^{-1}	$[\text{Ir}(\text{en})_3]^{3+}$ 41.400 cm^{-1}
- Oxidationsstufe und Radius des Metallatoms, d.h. Ionenladungsdichte
Trend $10 Dq$: $M^{2+} < M^{3+} < M^{4+} \dots$
⇒ Metalle der 4d- und 5d-Reihe in hohen Oxidationsstufen bilden nur low-spin Komplexe
- Geometrie des Kristallfeldes

9. Bindungskonzepte

Die Kristallfeldtheorie

Tetraedrisches Kristallfeld



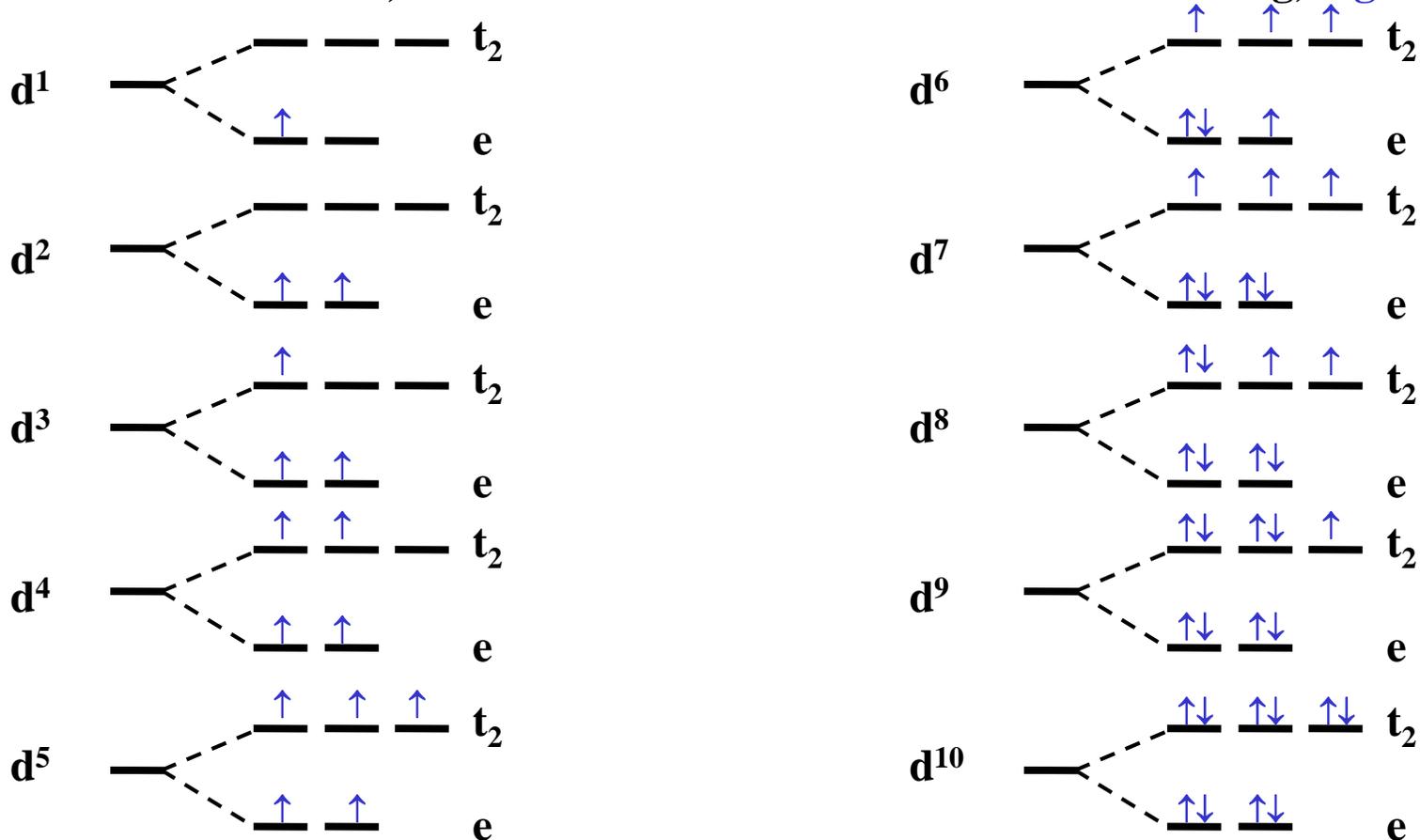
Der Energieabstand zwischen den t_2 - und den e -Orbitalen Δ_t ist nur $4/9$ von Δ_o , da nur vier anstelle von sechs Liganden vorhanden sind und diese auch nicht direkt in Richtung der d -Orbitale ausgerichtet sind

9. Bindungskonzepte

Die Kristallfeldtheorie

Tetraedrisches Kristallfeld (n d-Elektronen)

Starkes Kristallfeld, schwache Elektron-Elektron-Wechselwirkung, **high-spin** Konfiguration



⇒ Low-spin Konfigurationen wären bei $d^3 - d^6$ möglich

9. Bindungskonzepte

Die Kristallfeldtheorie

Kristallfeldstabilisierungsenergie im tetraedrischen vs. oktaedrischen Kristallfeld

Berechnung mit $\Delta_t = 4/9\Delta_o$

„Lagepräferenz“

d^n	KFSE(tetraedrisch)	KFSE(oktaedrisch)	Δ KFSE(oktaedr. – tetraedr.)
1	-2,67 Dq_o	-4 Dq_o	-1,33 Dq_o
2	-5,33 Dq_o	-8 Dq_o	-2,67 Dq_o
3	-3,55 Dq_o	-12 Dq_o	-8,45 Dq_o
4	-1,78 Dq_o	-6 Dq_o (h.s.) -16 Dq_o + 1 SPE (l.s.)	-4,22 Dq_o -14,22 Dq_o + 1 SPE
5	0 Dq_o	0 Dq_o (h.s.) -20 Dq_o + 2 SPE (l.s.)	0 Dq_o -20 Dq_o + 2 SPE
6	-2,67 Dq_o	-4 Dq_o (h.s.) -24 Dq_o + 2 SPE (l.s.)	-1,33 Dq_o -21,33 Dq_o + 2 SPE
7	-5,33 Dq_o	-8 Dq_o (h.s.) -18 Dq_o + 1 SPE (l.s.)	-2,67 Dq_o -12,67 Dq_o + 1 SPE
8	-3,55 Dq_o	-12 Dq_o	-8,45 Dq_o
9	-1,78 Dq_o	-6 Dq_o	-4,22 Dq_o
10	0 Dq_o	0 Dq_o	0 Dq_o

9. Bindungskonzepte

Die Kristallfeldtheorie

Kristallfeldauspaltung im tetraedrischen Kristallfeld

Beträgt nur 4/9 von der im oktaedrischen Kristallfeld!

- Ausschließlich high-spin Komplexe
- Ionen mit einer Elektronenkonfiguration, aus der eine hohe KFSE resultiert, z.B. mit $[\text{Ar}]3d^3$ -, $[\text{Ar}]3d^5(\text{low-spin})$ - oder $[\text{Ar}]3d^6(\text{low-spin})$ -Konfiguration bevorzugen, wenn möglich, einen oktaedrischen Koordinationspolyeder
⇒ Normale Spinelle → Inverse Spinelle

Tetraedrische Koordinationspolyeder werden beobachtet bei

- Sterisch anspruchsvollen Liganden, wie z.B. Chloro-, Bromo- und Iodoliganden
- Liganden mit Mehrfachbindungen zum Metallzentrum, wie z.B. Oxo- und Nitridoliganden

Merke: Es gibt keine Elektronenkonfiguration, in der die elektronische Stabilisierung im Tetraeder größer ist als die im Oktaeder (Lagepräferenz) ⇒ Oktaedergeometrie bevorzugt
Ausnahme: d^5 (high-spin) und d^{10} , da hier die KFSE im Oktaeder und Tetraeder null ist

Exkurs: Spinelle

Spinelle sind Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung AB_2O_4

Die Sauerstoffanionen bilden eine fast kubisch-dichteste (kubisch-flächenzentrierte) Kugelpackung. Im Spinell $MgAl_2O_4$ sind $1/8$ aller Tetraederlücken mit Mg-Atomen (A^{II}), $1/2$ aller Oktaederlücken mit Al-Atomen (B^{III}) derart besetzt, dass jedes O-Atom verzerrt tetraedrisch von einem Mg- und drei Al-Atomen umgeben ist

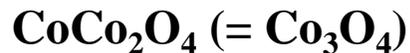
$A^{II} = Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn$

$B^{III} = Al, Ga, In, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Rh, Ni$

Normale Spinell-Struktur



Beispiele: $MgAl_2O_4$, $MnMn_2O_4 (= Mn_3O_4)$, $FeAl_2O_4$

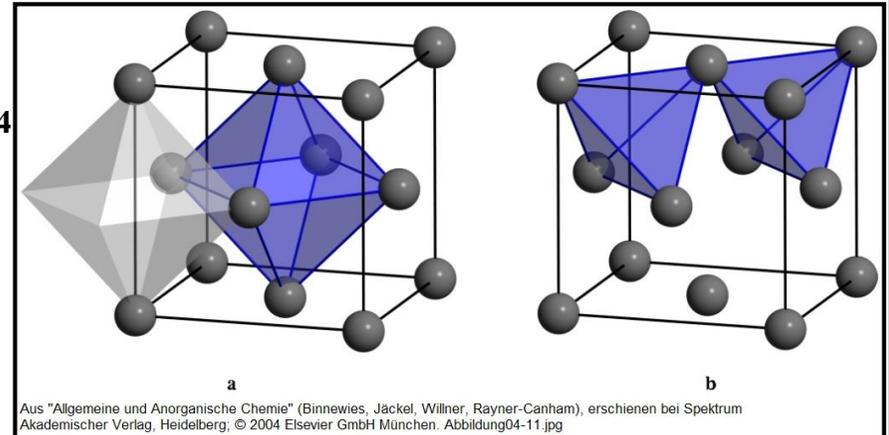


Inverse Spinell-Struktur



Beispiele: $CoFe_2O_4$, $FeFe_2O_4 (= Fe_3O_4)$, $NiFe_2O_4$

Oktaedrische und tetraedrische Lücken



9. Bindungskonzepte

Die Kristallfeldtheorie

Die Lagepräferenz bestimmt die Verteilung der Übergangsmetallkationen in Spinellen

Mn_3O_4	Mn^{2+}	d^5 high-spin	Keine Lagepräferenz
	Mn^{3+}	d^4 high-spin	Lagepräferenz = $-4,22 \text{ Dq}$ \Rightarrow bevorzugt Oktaederplatz $[\text{B}^{\text{III}}]^{\text{okt.}}$

\Rightarrow Normaler Spinell $[\text{Mn}^{\text{II}}]^{\text{tetr.}}[\text{Mn}^{\text{III}}]^{\text{okt.}}_2\text{O}_4$

Fe_3O_4	Fe^{2+}	d^6 high-spin	Lagepräferenz = $-1,33 \text{ Dq}$ \Rightarrow bevorzugt Oktaederplatz $[\text{A}^{\text{II}}]^{\text{okt.}}$
	Fe^{3+}	d^5 high-spin	Keine Lagepräferenz

\Rightarrow Inverser Spinell $[\text{Fe}^{\text{III}}]^{\text{tetr.}}[\text{Fe}^{\text{II}}]^{\text{okt.}}[\text{Fe}^{\text{III}}]^{\text{okt.}}\text{O}_4$, d.h. alle Fe^{2+} -Ionen besetzen Oktaederplätze und verdrängen die Hälfte der Fe^{3+} -Ionen auf die Tetraederplätze

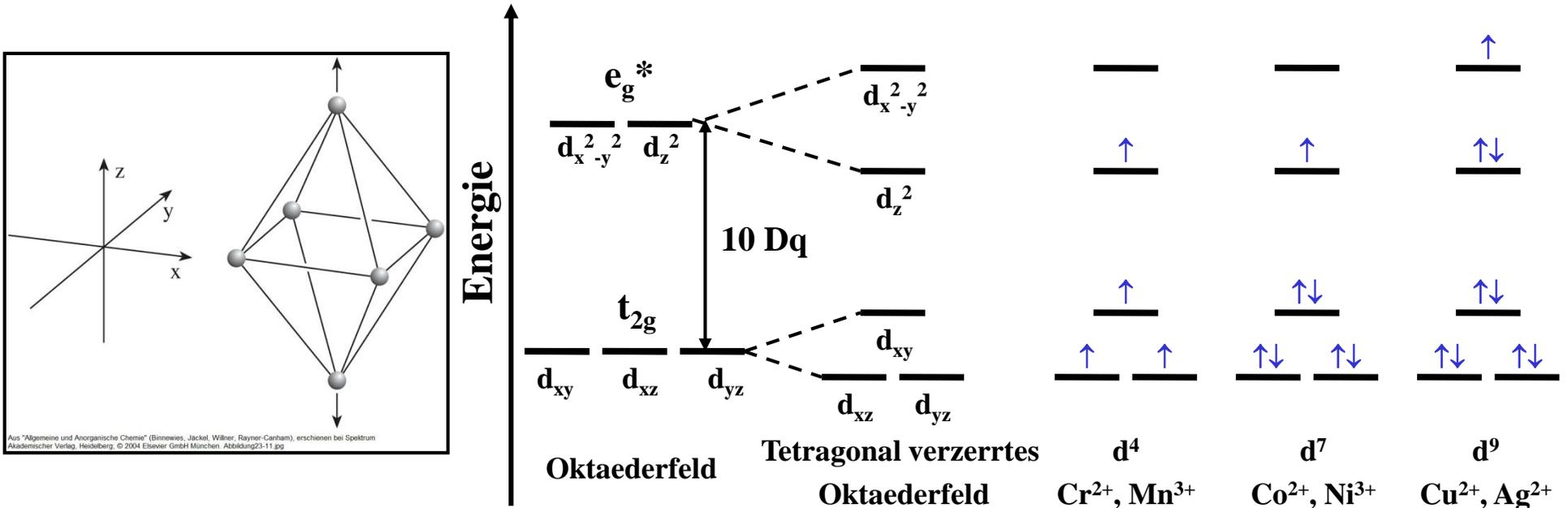
9. Bindungskonzepte

Die Kristallfeldtheorie

Tetragonal verzerres oktaedrisches Kristallfeld

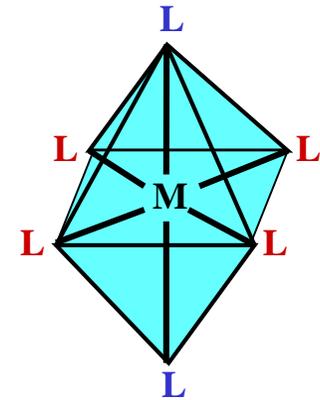
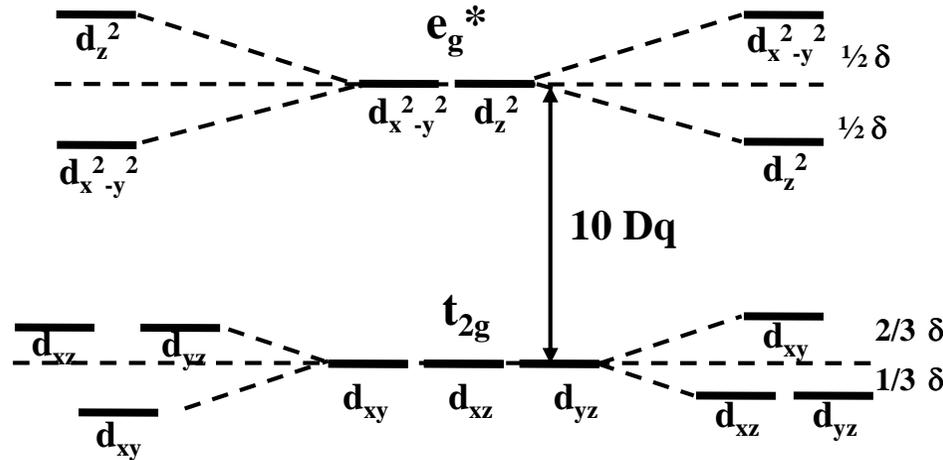
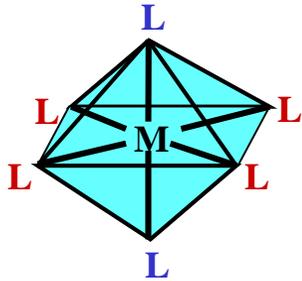
Jahn-Teller-Theorem (Hermann Arthur Jahn und Edward Teller 1937)

„Jedes nichtlineare Molekül, das sich in einem elektronisch entarteten Zustand befindet, wird sich einer Verzerrung unterwerfen, welche die Symmetrie erniedrigt und damit die elektronische Entartung aufhebt“ \Rightarrow Großer Energiegewinn bei $d^4(\text{h.s.})$, $d^7(\text{l.s.})$ und d^9 -Konfig.



9. Bindungskonzepte

Die Kristallfeldtheorie



Gestauchtes Oktaederfeld

Regelmäßiges Oktaederfeld

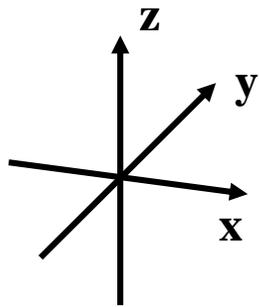
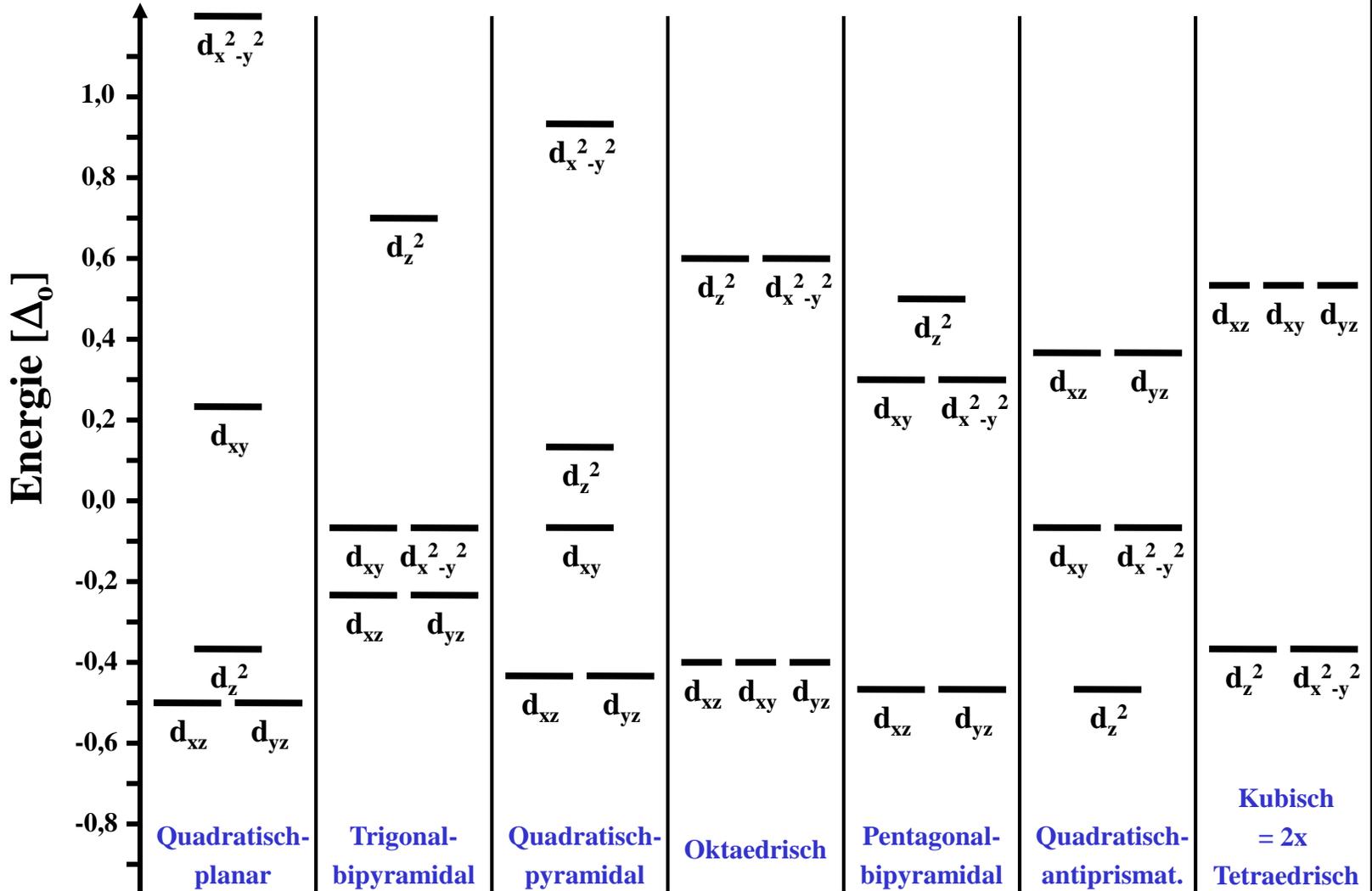
Gestrecktes Oktaederfeld

Elektronen-konfiguration	nd ¹	nd ²	nd ³	nd ⁴	nd ⁵	nd ⁶	nd ⁷	nd ⁸	nd ⁹	nd ¹⁰
High-spin J.T.	schwach	schwach	-	stark	-	schwach	schwach	-	stark	-
Low-spin J.T.	schwach	schwach	-	schwach	schwach	-	stark	-	stark	-

9. Bindungskonzepte

Die Kristallfeldtheorie

Kristallfeld-
aufspaltung
in anderen
Kristallfeld-
symmetrien



9. Bindungskonzepte

Die Kristallfeldtheorie – Anwendungen und Konsequenzen

- 1. Magnetische Eigenschaften \leftrightarrow Elektronenkonfiguration**
paramagnetische Fe(II)-Verbindungen: high-spin (magnetisch normal)
(ungepaarte Elektronen)
diamagnetische Fe(II)-Verbindungen: low-spin (magnetisch anormal)
(keine ungepaarten Elektronen)
- 2. Optische Eigenschaften (Absorptions- und Lumineszenzspektren)**
- 3. Ionenradien der Übergangsmetallkationen**
- 4. Hydratationsenthalpien der Übergangsmetallkationen**
- 5. Gitterenergie der Übergangsmetallsalze**

9. Bindungskonzepte

Die Kristallfeldtheorie

Zu 1. Magnetische Eigenschaften

Diamagneten

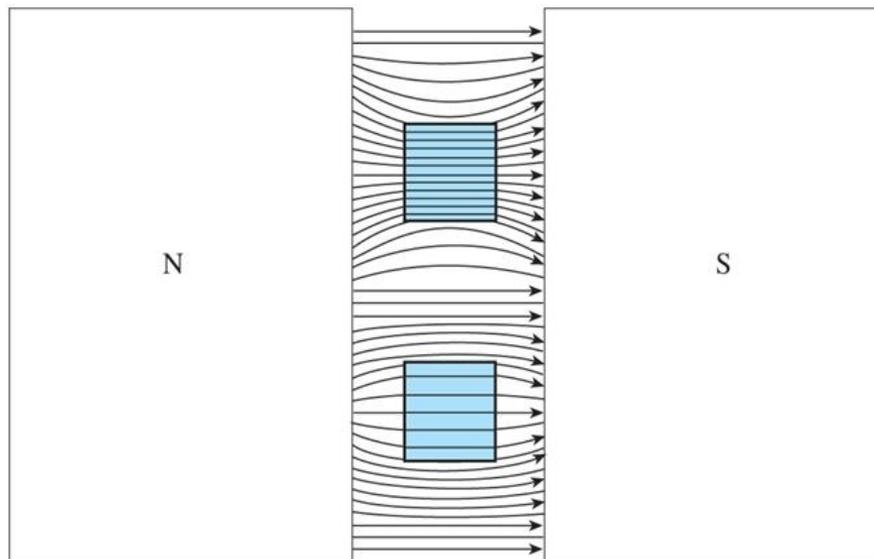
- Keine ungepaarten Elektronen
- Werden aus Magnetfelder herausgedrängt (→ Lenz-Gesetz)

Paramagneten

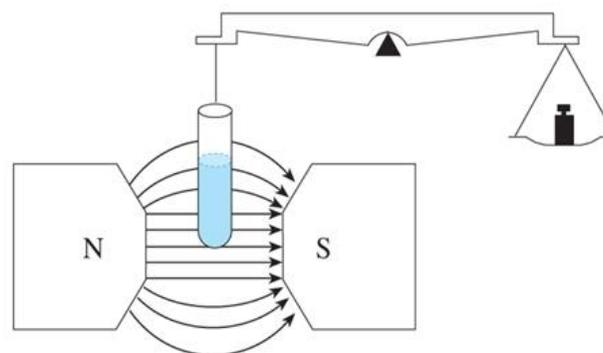
- Mind. ein ungepaartes Elektron
- Werden in Magnetfelder hineingezogen (→ Spinnmomente richten sich aus)

Bestimmung der paramagnetischen Suszeptibilität

- Magnetwaage nach Gouy/Faraday ^b
- NMR-Verschiebung



a



b

Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung23-13.jpg

9. Bindungskonzepte

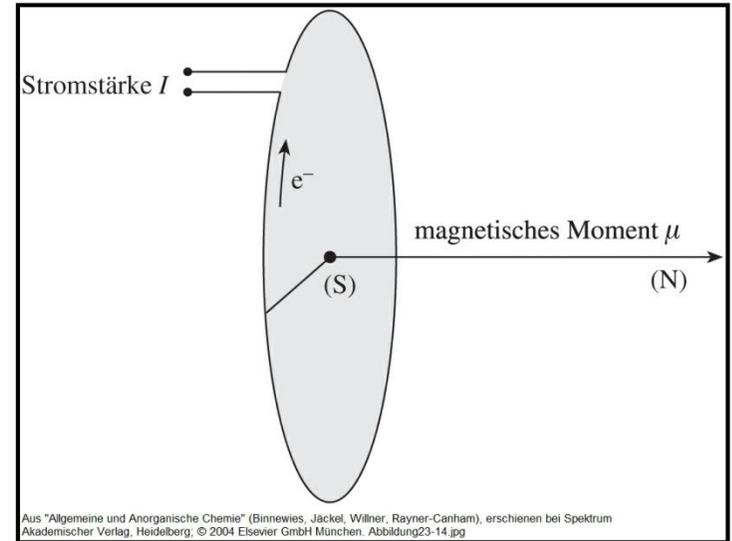
Die Kristallfeldtheorie

Zu 1. Magnetische Eigenschaften

Die Basiseinheit des magnetischen Momentes ist das Bohr'sche Magneton und entspricht dem magnetischen Moment, das ein Elektron auf einer Kreisbahn mit dem Bohr'schen Radius (53 pm) um ein Proton erzeugt

$$\mu_B = \frac{e \cdot \hbar}{2 \cdot m_e}$$

Jede bewegte elektrische Ladung erzeugt ein Magnetfeld mit dem magnetischen Moment μ (Bsp.: Stromfluss in Draht)



Für Elemente der 3d-Übergangsmetallreihe mit n ungepaarten Elektronen gilt in etwa:

$$\mu_{\text{ber}} = \sqrt{n(n+2)} \cdot \mu_B \text{ „Spin only-Wert“, d.h. nur Spindrehimpuls und kein Bahndrehimpuls}$$

$$\mu_{\text{ber}} = 2\sqrt{S(S+1)} \cdot \mu_B \text{ Gesamtspin } S = \sum s \text{ mit } s = \frac{1}{2} \text{ d, h, } S = n/2 \text{ und } g_{\text{eff}} = 2,0023 \sim 2 \text{ (freies e}^-)$$

9. Bindungskonzepte

Die Kristallfeldtheorie

Zu 1. Magnetische Eigenschaften

Die berechneten spin-only Werte stimmen mit den experimentell ermittelten gut überein,
⇒ Damit ist es möglich, aus magnetischen Messungen für 3d-Komplexe direkt auf die Zahl der ungepaarten Elektronen zu schließen

3d-Ion	Elektronen-konfiguration	n	$\mu_{\text{ber.}} [\mu_{\text{B}}]$ high-spin Konfiguration	$\mu_{\text{exp.}} [\mu_{\text{B}}]$
Ti ³⁺ , V ⁴⁺	[Ar]3d ¹	1	1,73	1,7 – 1,8
V ³⁺ , Cr ⁴⁺ , Mn ⁵⁺	[Ar]3d ²	2	2,83	2,7 – 2,9
V ²⁺ , Cr ³⁺ , Mn ⁴⁺	[Ar]3d ³	3	3,87	3,7 – 3,9
Cr ²⁺ , Mn ³⁺ , Fe ⁴⁺	[Ar]3d ⁴	4	4,90	4,8 – 4,9
Mn ²⁺ , Fe ³⁺	[Ar]3d ⁵	5	5,92	5,7 – 6,0
Fe ²⁺ , Co ³⁺	[Ar]3d ⁶	4	4,90	5,0 – 5,6
Co ²⁺ , Ni ³⁺	[Ar]3d ⁷	3	3,87	4,3 – 5,2
Ni ²⁺ , Cu ³⁺	[Ar]3d ⁸	2	2,83	2,9 – 3,9
Cu ²⁺	[Ar]3d ⁹	1	1,73	1,7 – 2,2
Cu ⁺ , Zn ²⁺	[Ar]3d ¹⁰	0	0	0

9. Bindungskonzepte

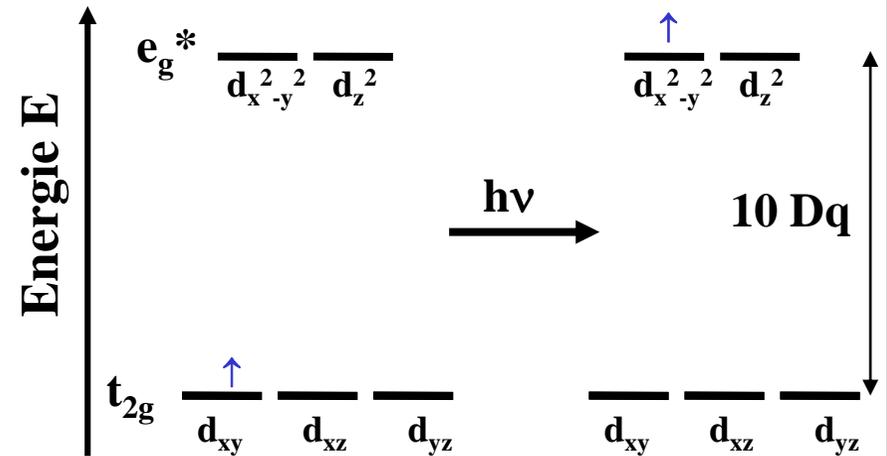
Die Kristallfeldtheorie

Zu 2. Optische Eigenschaften

Elektronische Übergänge zwischen d-Orbitalen (d-d-Übergänge) führen oft zu Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralbereich

Beispiel: oktaedrische Ti^{3+} -Komplexe: $[\text{Ar}]3d^1$

Komplex	10 Dq [kJ/mol]	10 Dq [nm]
$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	239	500
$[\text{TiF}_6]^{3-}$	203	630
$[\text{TiCl}_6]^{3-}$	160	770



KFSE: $\text{CO} > \text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{en} > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{N}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SCN}^- > \text{S}^{2-} > \text{Br}^- > \text{I}^-$
 (10 Dq) *Starkes Feld* *Schwaches Feld*

⇒ Spektrochemische Reihe

- Ordnet Liganden nach der relativen Größe der resultierenden Kristallfeldaufspaltung
- Reihenfolge wird nicht durch die Kristallfeldtheorie (Punktladungen) erklärt

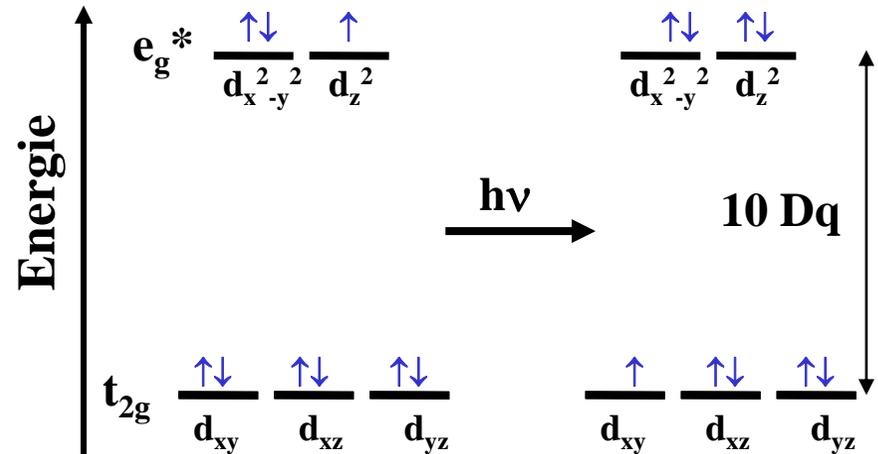
9. Bindungskonzepte

Die Kristallfeldtheorie

Zu 2. Optische Eigenschaften

Beispiel: Oktaedrische Cu^{2+} -Komplexe: $[\text{Ar}]3d^9$ (wie d^1)

Komplex	10 Dq	Farbe
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	800 nm	farblos
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	670 nm	hellblau
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	600 nm	blau
$[\text{Cu}(\text{glycinat})_2]^0$	600 nm	blau



Ähnlich übersichtliche Verhältnisse, also eine Absorptionsbande, findet man noch bei oktaedrischen Komplexen mit d^4 high-spin bzw. d^6 high-spin Konfiguration am Metallzentren

Bei den Elektronenkonfigurationen $d^2 - d^8$ ist die Situation durch Wechselwirkung zwischen den Elektronen wesentlich komplexer (Elektron-Elektron-Korrelation)

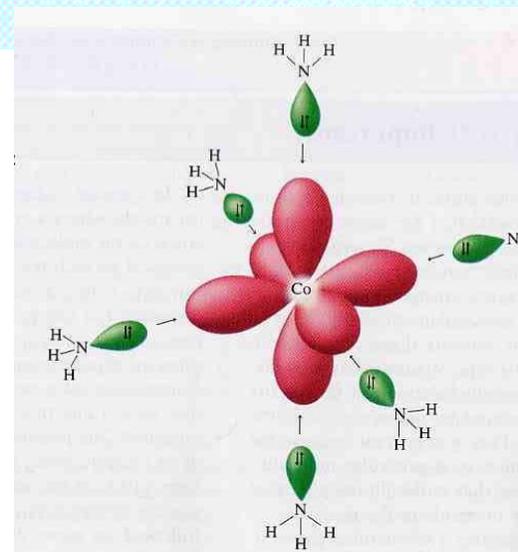
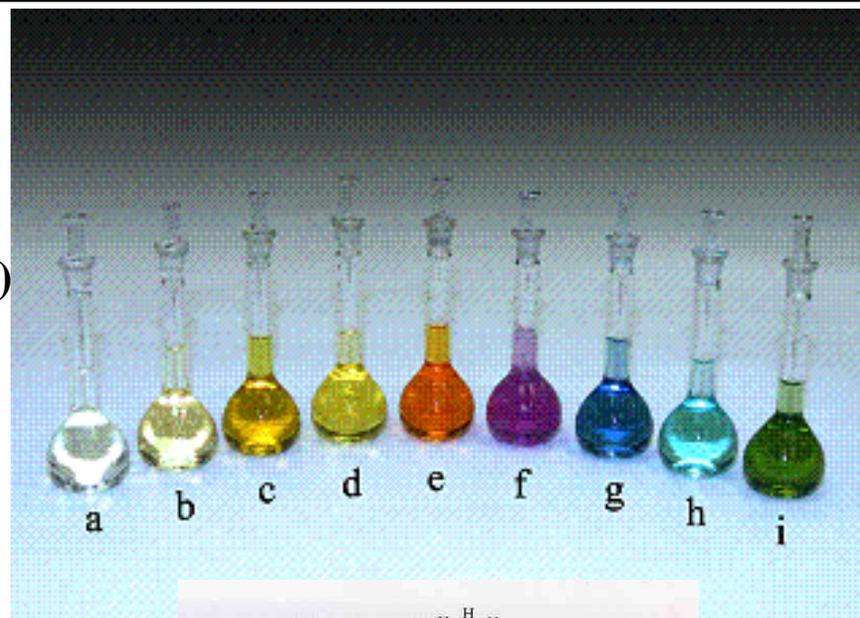
9. Bindungskonzepte

Die Kristallfeldtheorie

Zu 2. Optische Eigenschaften

Beispiel: Oktaedrische Co^{3+} -Komplexe (d^6 low-spin)

#	Komplex	10 Dq	Farbe	Absorption
a	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	↑	farblos	UV
b	$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$		hellgelb	violett
c	$[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$		gelb	blau
d	$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$		tiefgelb	blau-cyan
e	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$		orange	cyan
f	$[\text{Co}(\text{gly})_3]^{3+}$		violett	grün
g	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$		blau	gelb
h	$[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$		cyan	orange
i	$[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$		grün	rot (+ blau)



9. Bindungskonzepte

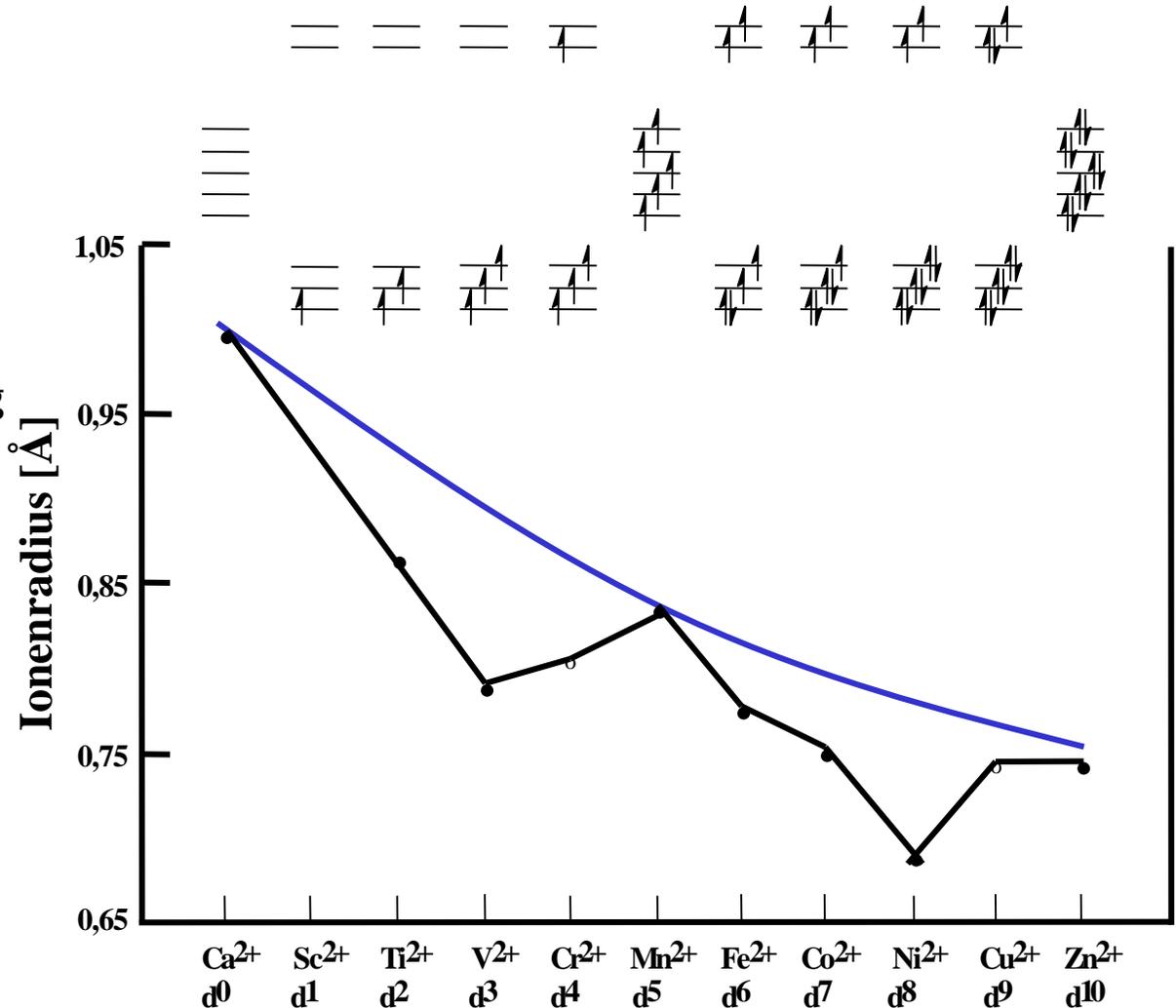
Die Kristallfeldtheorie

Zu 3. Ionenradien

Die Auftragung der Ionenradien für zweiwertige 3d-Ionen in den Oxiden MO (M = Metall) mit oktaedrischer Ligandenumgebung im high-spin Zustand ergibt keine gleichmäßig stetige Abnahme (blaue Kurve)!

⇒ Elektronenkonfiguration mit unbesetzten Orbitalen, welche auf die Liganden zeigen (d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$), liefern kleine Ionenradien

⇒ V^{2+} , Ni^{2+}

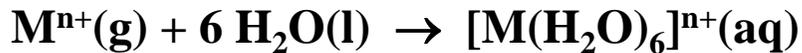


9. Bindungskonzepte

Die Kristallfeldtheorie

Zu 4. Hydratationsenthalpien

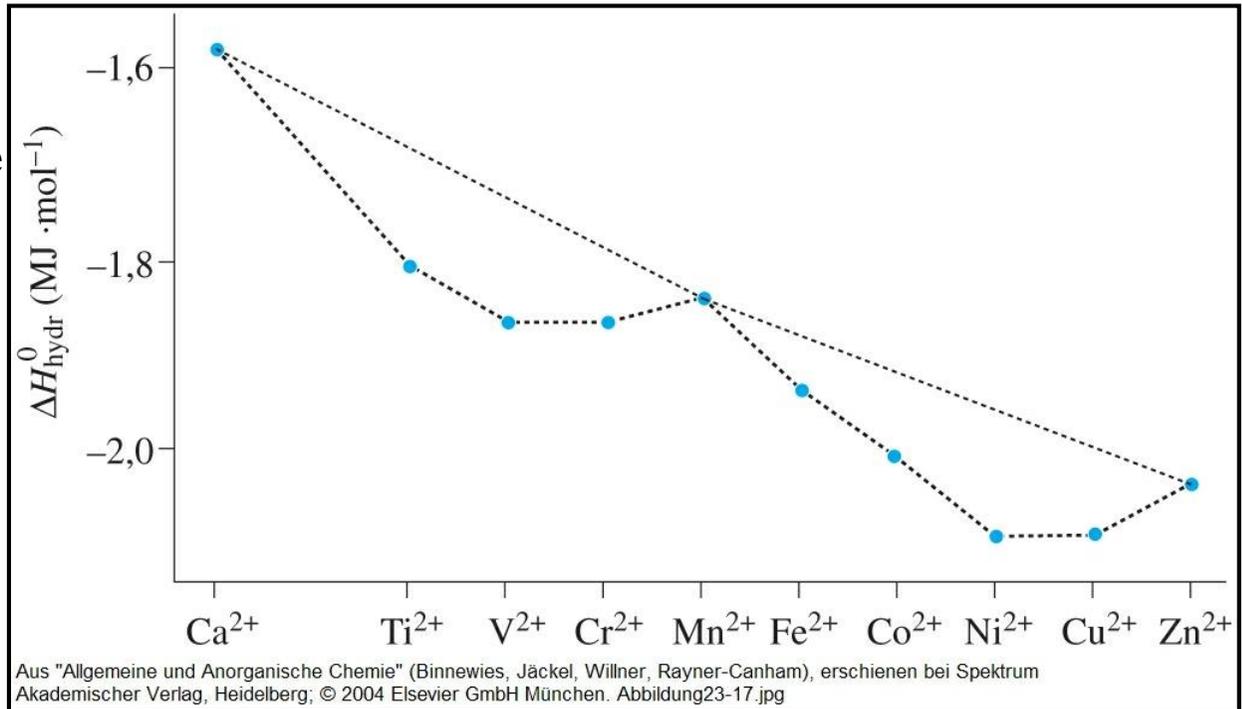
Bei der Reaktion



wird durch die elektrostatischen Kräfte zwischen dem Metall M und dem Ligand Wasser Energie freigesetzt

Kleine Kationen liefern große Hydratationsenthalpien

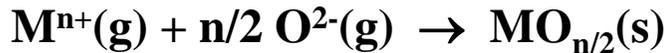
Demnach folgt der Verlauf der Hydratationsenthalpien dem Verlauf der Ionenradien



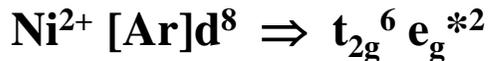
9. Bindungskonzepte

Die Kristallfeldtheorie

Zu 5. Gitterenergie der Übergangsmetallsalze



Aus der Abweichung zwischen gemessenen und berechneten Werten für U_g kann man die Größe $10 Dq$ (Kristallfeldaufspaltung) berechnen

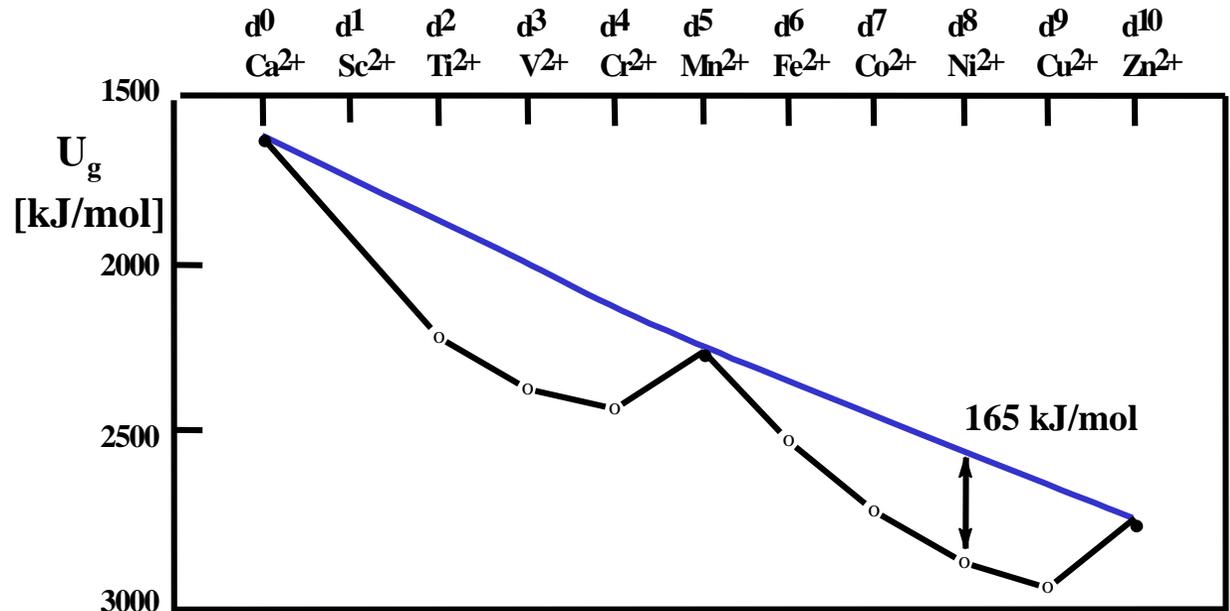


Kristallfeldstabilisierungsenergie KFSE = $-12 Dq$

$$U_g(\text{experimentell}) - U_g(\text{berechnet}) = 165 \text{ kJ/mol} = 13600 \text{ cm}^{-1} = 12 Dq$$

$$10 Dq = 11330 \text{ cm}^{-1}$$

Gitterenergien für die Difluoride der 3d-Metalle



9. Bindungskonzepte

Die Ligandenfeldtheorie

Nachteil der Kristallfeldtheorie: Das rein elektrostatische Punktladungsmodell kann eine Reihe spektroskopischer Befunde nicht erklären

- ⇒ **Elektronenspinresonanz-Spektren (ESR), Reihenfolge der Liganden in der spektrochemischen Reihe**
- ⇒ **Berücksichtigung der Kovalenz der Metall-Ligand-Bindung erforderlich**

Effekte der kovalenten Wechselwirkung

- **Delokalisierung der Elektronendichte aus den Metall d-Orbitalen hin zu den Liganden (nephelauxetischer Effekt)**
 - **Reduktion der interelektronischen Abstoßung am Metallzentrum**
 - **Erhöhung der Elektronendichte auf den Liganden mit evtl. Schwächung von Intraligandbindungen (Rückbindungseffekte)**
- ⇒ **Änderung elektronischer, magnetischer, spektroskopischer Eigenschaften**

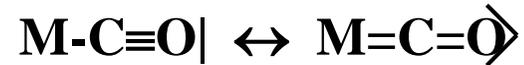
9. Bindungskonzepte

Die Ligandenfeldtheorie

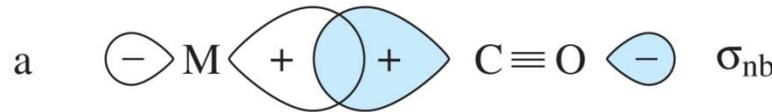
Rückbindung zu den Liganden

- Typisch z.B. bei Metallcarbonylen und –nitrosylen
- Metall hat formal niedrige Oxidationsstufe bzw. hohe Elektronendichte, die durch Rückfluss von Ladung auf die Liganden reduziert wird

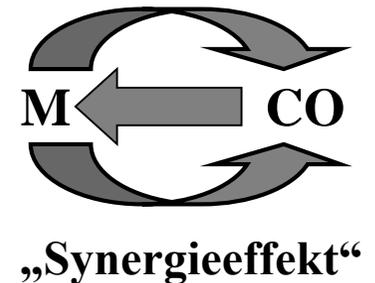
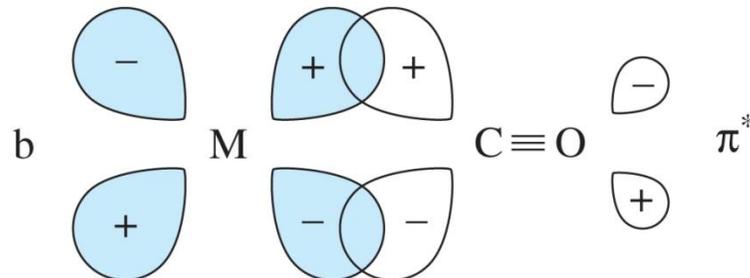
Beispiel: $M(CO)_6$ „Metallcarbonyle“



a) σ -Donor-Bindung



b) π -Akzeptorbindung



Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung23-29.jpg

9. Bindungskonzepte

Die Ligandenfeldtheorie

Erklärung der Reihenfolge der Liganden in der spektrochemischen Reihe

$\text{CO} > \text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{phen} > \text{bpy} > \text{en} > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{N}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SCN}^- > \text{S}^{2-} > \text{Br}^- > \text{I}^-$

starke Liganden

π -Rückbindung

Bsp.: $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ $\Delta_{\text{O}} = 26.600 \text{ cm}^{-1}$

schwache Liganden

keine π -Rückbindung

$[\text{CrF}_6]^{3-}$ $\Delta_{\text{O}} = 15.000 \text{ cm}^{-1}$

Die spektrochemische Reihe korreliert nicht mit der Ladung der Liganden, sondern mit der Fähigkeit der Liganden Elektronendichte vom Metallatom zu delokalisieren und damit die positive Ladungsdichte bzw. effektive elektrische Feldstärke am Metallatom zu erhöhen

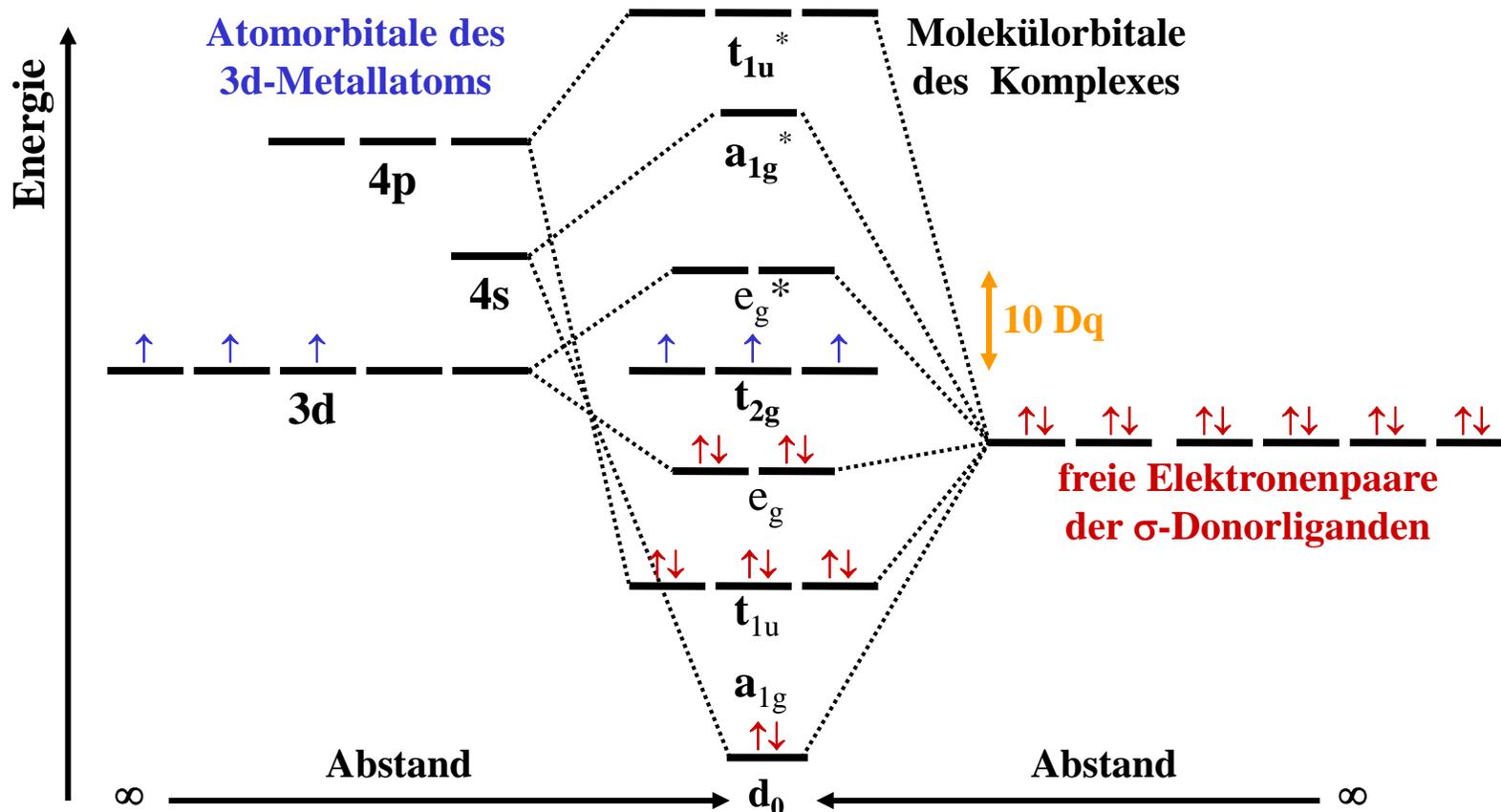
π -Akzeptorliganden: Stabilisieren Metalle in niedrigen Oxidationsstufen \Rightarrow CO, NO
(Rückbindungen)

π -Donorliganden: Stabilisieren Metalle in hohen Oxidationsstufen \Rightarrow O^{2-} , N^{3-} , S^{2-}
(Metall-Ligand-Mehrfachbindungen)

9. Bindungskonzepte

Die Molekülorbital(MO)theorie

- ⇒ Überlappung von Metall- und Ligandorbitalen führt zur Bildung von Molekülorbitalen
- ⇒ Beispiel: Oktaedrischer Komplex bestehend aus **6 σ -Donorliganden** und **3d-Metallatom**

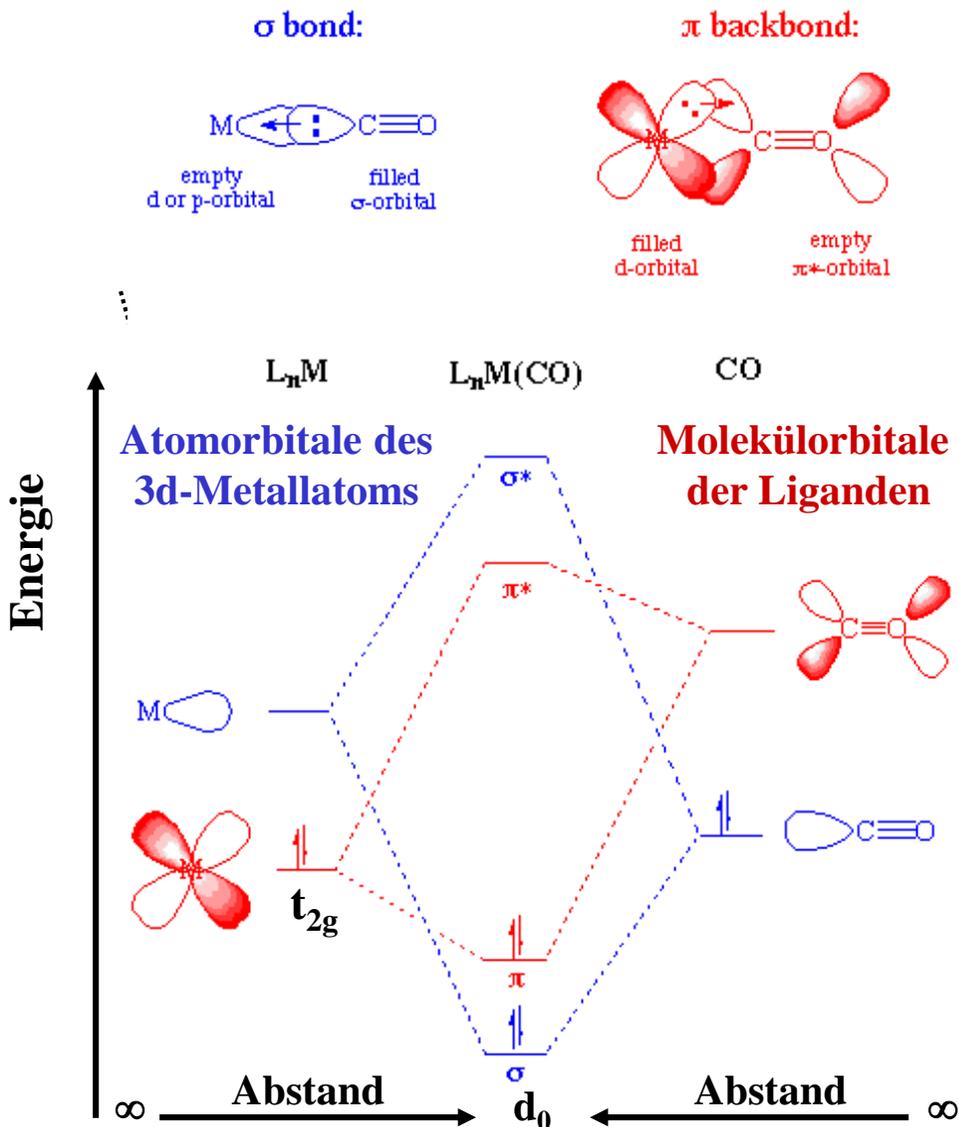


9. Bindungskonzepte

Die Molekülorbital(MO)theorie

Auswirkungen der π -Rückbindung

- **Stärkung der Metall-Ligand-Bindung**
- **Erhöhung der Kristallfeldaufspaltung durch Absenkung der Energie der t_{2g} -Orbitale**
- **Schwächung der Intraligandbindung durch Übertrag von Elektronendichte in antibindende Ligandmolekülorbitale**
 ⇒ Abnahme der Schwingungsfrequenzen
 ⇒ Zunahme der Reaktivität der Liganden (Aktivierung)
 ⇒ Katalytische und enzymatische Reaktionen



9. Bindungskonzepte

Die Molekülorbital(MO)theorie

Erklärung der Reihenfolge der Liganden in der spektrochemischen Reihe

$\text{CO} > \text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{phen} > \text{bpy} > \text{en} > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{N}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SCN}^- > \text{S}^{2-} > \text{Br}^- > \text{I}^-$

starke Liganden

schwache Liganden

Unbesetzte π^* -Orbitale

keine geeigneten p-Orbitale

besetzte p-Orbitale

π -Akzeptorliganden

reine σ -Donorliganden

π -Donorliganden

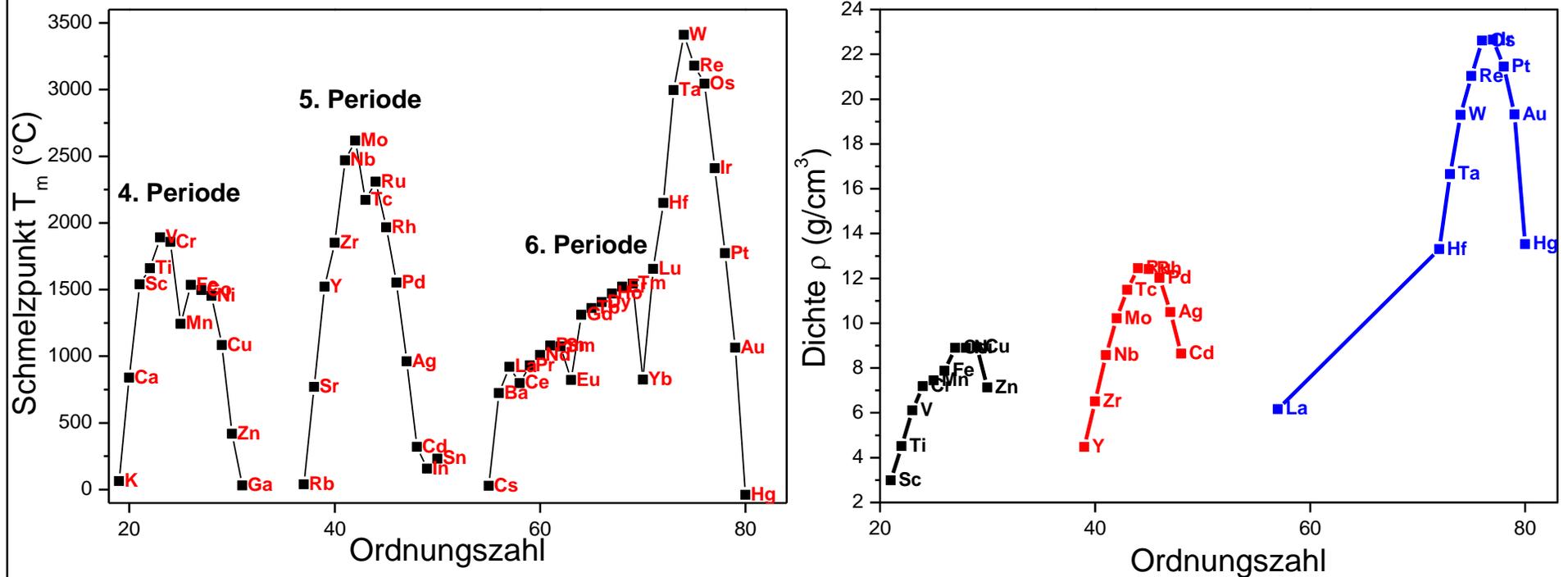
<u>Ligandentyp</u>	<u>Effekt auf Metall-Ligand-Bindung</u>	<u>Kristallfeldaufspaltung</u>
π -Akzeptor	stark stabilisierend	groß
σ -Donor	stabilisierend	mittelgroß
π -Donor	destabilisierend	klein

Die interelektronische Abstoßung wird durch den Racah-Parameter B ausgedrückt, der in Komplexen kleiner als für die freien Ionen B ist. Die Abnahme von B ist proportional zum kovalenten Charakter der Komplexbindungen.

10. Chemie der Übergangsmetalle

Physikalische Eigenschaften

Übergangsmetalle besitzen hohe Schmelz- und Siedepunkte und hohe bzw. höchste Dichten



Viele Übergangsmetalle besitzen eine große Bedeutung als Werkstoffe oder Bestandteil von Werkstoffen, Pigmenten sowie Katalysatoren

(→ Chemie-Rekorde: <https://www.fh-muenster.de/ciw/personal/professoren/juestel/scienceandfun.php>)

10. Chemie der Übergangsmetalle

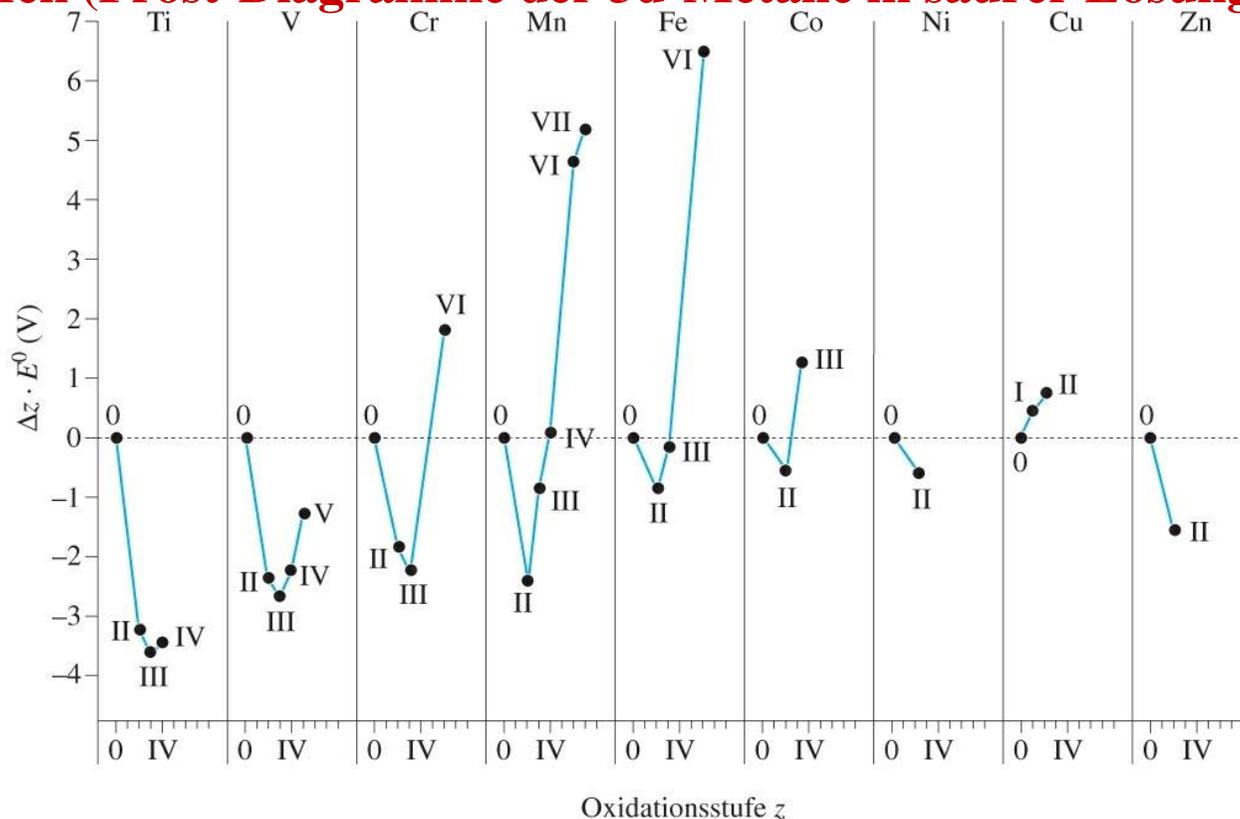
Oxidationsstufen

3d-Elemente	Sc +3	Ti +2, +3, +4	V +2, +3, +4, +5	Cr +2, +3, +6	Mn +2, +3 +4, +7	Fe +2, +3	Co +2, +3	Ni +2	Cu +1, +2	Zn +2
4d-Elemente	Y +3	Zr +4	Nb +5	Mo +4, +6	Tc* +7	Ru +2, +3, +4	Rh +3	Pd +2	Ag +1, +2	Cd +2
5d-Elemente	La +3	Hf +4	Ta +5	W +4, +6	Re +4, +7	Os +4, +8	Ir +3, +4	Pt +2, +4	Au +1, +3	Hg +1, +2

- Alle ÜM, die ausreichend häufig in der Erdhülle vorkommen und relativ stabile niedrige Oxidationsstufen besitzen, sind bioverfügbar (**häufig und wasserlöslich**) und besitzen somit als Spurenelemente **biochemische bzw. biologische** Bedeutung
- Höchste Oxidationsstufen (Mn^{VII} , Os^{VIII}) werden nur mit π -Donorliganden (O^{2-} , N^{3-}) erreicht \Rightarrow $[\text{MnO}_4]^-$, OsO_4 , $[\text{OsO}_3\text{N}]^-$, dagegen sind MnF_7 und OsF_8 unbekannt und sogar MnF_4 ist ein starkes Oxidationsmittel, **Tc ist radioaktiv**

10. Chemie der Übergangsmetalle

Oxidationsstufen (Frost-Diagramme der 3d-Metalle in saurer Lösung)



- **Metallisches Titan ist ein starkes Reduktionsmittel**
- **Mn^{VI}, Mn^{VII} und Fe^{VI} sind sehr starke Oxidationsmittel**
- **Stabilste Oxidationsstufen: Ti^{III/IV}, V^{III}, Cr^{III}, Mn^{II}, Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Cu⁰, Zn^{II}**
⇒ **Kupfer ist ein Edelmetall, d.h. $E^0 > 0,0$ V**

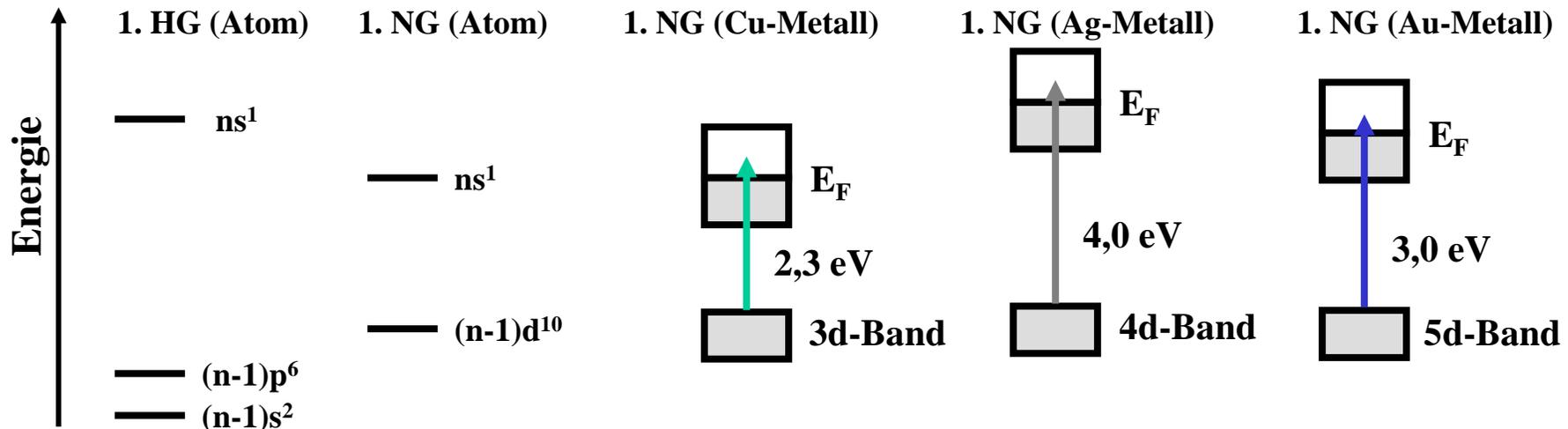
10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Kupfergruppe (Münzmetalle)

⇒ 1. Nebengruppe bzw. Gruppe 11 $(n-1)d^{10}ns^1$ mit $n = 4, 5, 6$

Eigenschaften der Elemente

- Schmelzpunkte bei etwa 1000 °C (leicht umschmelzbar und legierbar)
- Hohe elektrische Leitfähigkeit ($Ag > Cu > Au$)
- ns^1 -Elektron ist durch höhere Kernladung stärker als bei den Alkalimetallen gebunden
- Kupfer und Gold sind neben Cs die einzigen farbigen Metalle ⇒ Absorption im sichtbaren Spektralbereich



10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Kupfergruppe (Münzmetalle)

⇒ Metalle der Kupfergruppe und deren Legierungen prägten die Entwicklung der ersten Hochkulturen (Au: ca. 5000 v. Chr., Ag: ca. 3500 v. Chr., Kupferzeit: ca. 5000 v. Chr., Bronzezeit: ca. 3000 v. Chr.)

Technisch bedeutsame Legierungen der Münzmetalle

Name	Hauptbestandteil	Legierungszusatz
Billion	Cu	Ag
Bronze	Cu	Sn
Cupronickel	Cu	Ni
Elektron	Ag	Au
Messing	Cu	Zn
Neusilber	Cu	Ni, Zn
Rotgold	Au	Cu
Weißgold	Au	Pd, Ni



Messingrollen



Bronzestatue



Weißgoldringe

(→ Vorträge)

10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Kupfergruppe (Münzmetalle)

Vorkommen

Kupfer (aes cyprium, cuprum)

Zypern



Kupferglanz

Kupferkies

Malachit

gediegen



Silber (argos, argentum)

glänzend, weiß



Silberglanz

gediegen



Gold (aurum)

glänzend, blank



gediegen

Blattgold



Darstellung

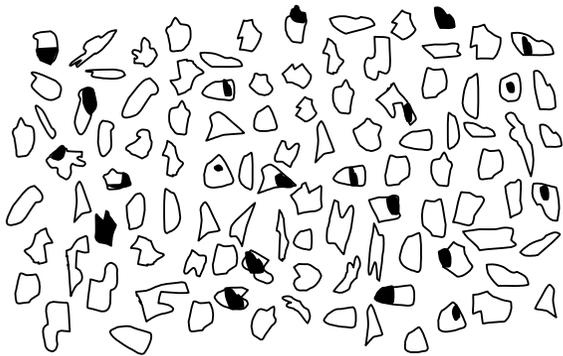
- Cu und Ag durch Röstreaktion der sulfidischen Erzen, z.B. Cu_2S oder Ag_2S
$$2 \text{Cu}_2\text{S} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Cu}_2\text{O} + 2 \text{SO}_2$$

$$2 \text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{S} \rightarrow 6 \text{Cu} + \text{SO}_2$$
- Au (und teilweise auch Ag) durch Cyanidlaugerei (→ **Vorträge**) oder Hg-Leaching

10. Chemie der Übergangsmetalle

Exkurs: Goldgewinnung

Gold im Gestein gebunden



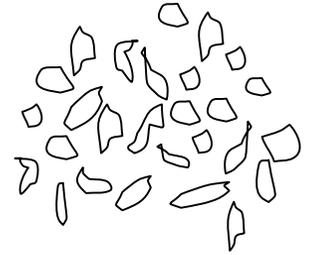
Mahlung

Freigesetztes Gold



Trennung durch
Zentrifugation oder
Flotation

Gestein (Quarz)



Gold

Reagenz	Formel	pH-Wert	Gebildeter Au-Komplex
Thioharnstoff	$(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{S}$	1 – 4	$[\text{Au}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_2]^+$
Bromid	Br^-	1 – 7	$[\text{AuBr}_4]^-$
Iodid	I^-	1 – 5	$[\text{AuI}_2]^-$
Thiocyanat	SCN^-	1 – 3	$[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$
Thiosulfat	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	8 – 11	$[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$
Chlorverbindungen	$\text{Cl}^-, \text{OCl}^-, \text{Cl}_2, \text{ClO}_3^-$	1 - 4	$[\text{AuCl}_4]^-$

10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Kupfergruppe (Münzmetalle)

Oxidationsstufen

Münzmetall	Oxidationsstufen	E^0_{M/M^+} [V]	1. IE [kJ/mol]	löslich in
Cu	+1, +2, +3	0,52	745,3	HNO ₃
Ag	+1, +2, +3	0,80	730,8	HNO ₃
Au	+1, +3	1,68	889,9	HNO ₃ /HCl (1:3) „Königswasser“

Cu⁺ und Au⁺ neigen in wässriger Lösung zur Disproportionierung



Hydratationswärme von Cu²⁺: -2100 kJ/mol, Cu⁺: -590 kJ/mol

Ag⁺ ist stabil

2. Ionisierungsenergie: Ag⁺ > Au⁺ > Cu⁺



Große KFSE für quadratisch-planare Au³⁺([Xe]4f¹⁴5d⁸)-Ionen

10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Kupfergruppe (Münzmetalle)

Stereochemie

⇒ **Starker Einfluss der Oxidationsstufe**

**+I (d¹⁰): Cu⁺, Ag⁺, Au⁺ bevorzugen KOZ 2 ⇒ lineare Koordination ⇒ [H₃N→Ag←NH₃]⁺
Tetraedrische Koordination von Cu⁺ in [Cu(py)₄]⁺ und [Cu(CN)₄]³⁻**

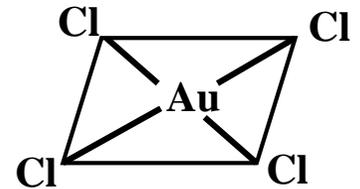
⇒ **sp³-Hybridisierung (KFSE = 0)**

Aufgrund des hohen Energieabstandes zwischen s- und p-Orbitalen bilden Ag⁺ und Au⁺ in der Regel keine tetraedrischen Komplexe!

**+II (d⁹): Die bevorzugten Koordinationen bei Cu²⁺-Verbindungen sind verzerrt oktaedrisch
→ [Cu(NH₃)₄(H₂O)₂]²⁺, [Cu(H₂O)₆]²⁺ und quadratisch-planar → [CuCl₂(H₂O)₂]⁰**

⇒ **Jahn-Teller-Effekt**

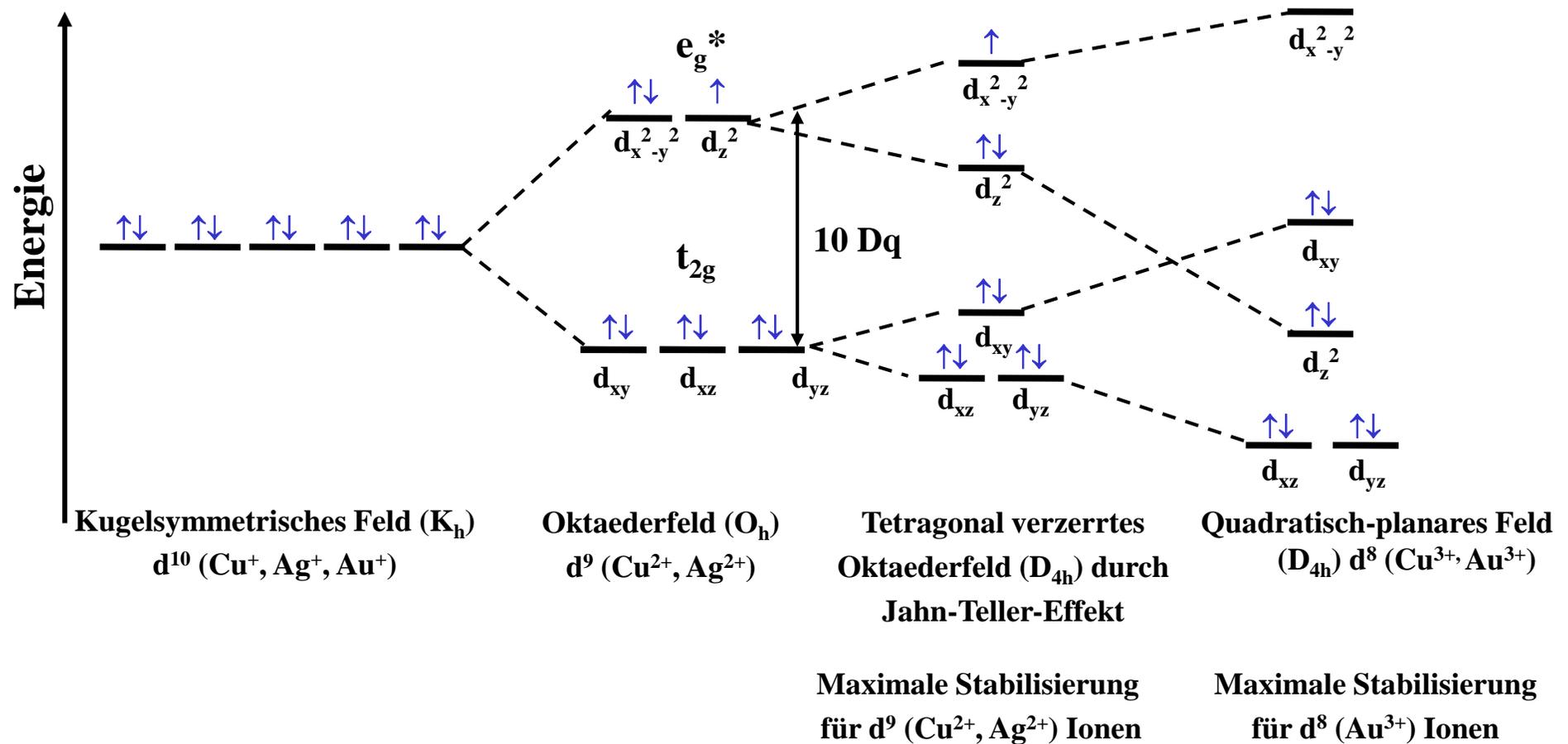
+III (d⁸): Au³⁺ ist meist quadratisch-planar koordiniert → [AuCl₄]⁻



10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Kupfergruppe (Münzmetalle)

Stereochemie und Kristallfeldaufspaltung



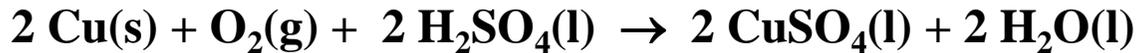
10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Kupfergruppe (Münzmetalle)

Cu(II)-Verbindungen

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bzw. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (*Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat*) blau

Darstellung



Entwässerung

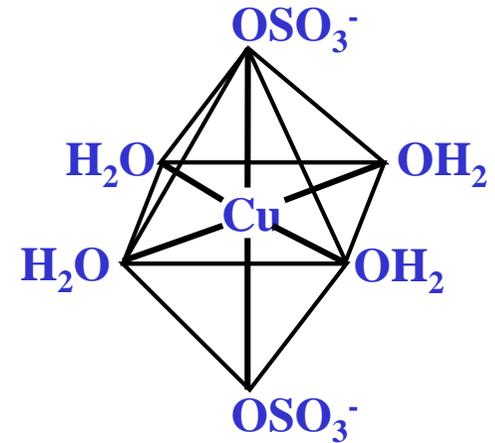


Weißes Kupfersulfat nimmt unter Blaufärbung leicht wieder H_2O auf
 \Rightarrow Nachweis kleiner Mengen H_2O z. B. im Ethanol

Kupfersulfat reagiert beim Lösen in Wasser sauer (Kationensäure)



\Rightarrow pH einer 0,1 molaren Lösung ~ 3

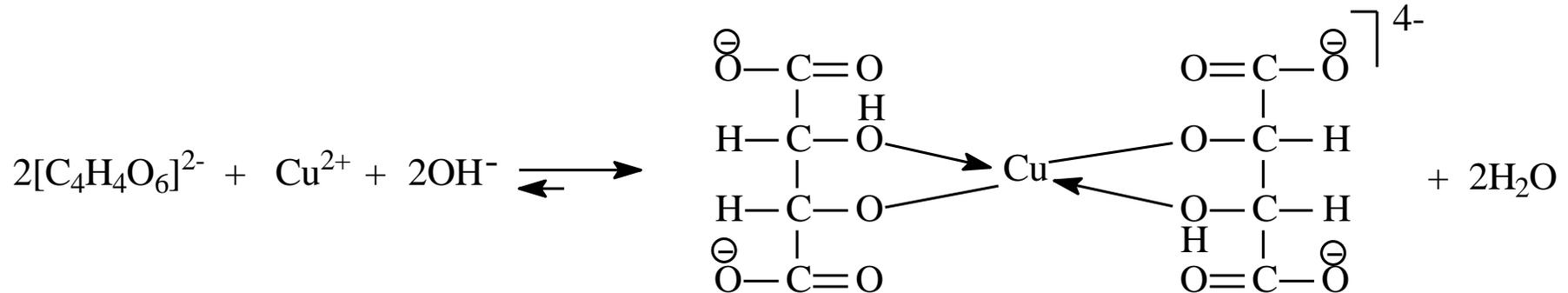


10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Kupfergruppe (Münzmetalle)

Cu(II)-Verbindungen

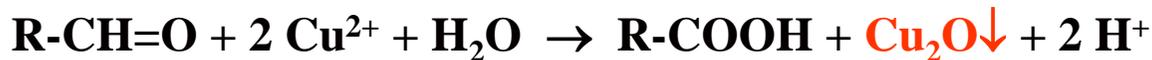
Der Bis(tartrato)cuprat(II)-Komplex (Fehling'sche Lösung 1850)



löslicher tiefblauer Cu(II)-Komplex

In Gegenwart reduzierender Verbindungen erfolgt in der Wärme Reduktion zu schwerlöslichem Cu_2O , das in Form eines ziegelroten Niederschlages (zunächst gelb) ausfällt,

Fehling-Probe: Nachweis von reduzierenden Substanzen (Aldehyden und Zuckern wie z.B. D-Glucose) \Rightarrow Harnanalyse (Diabetes)

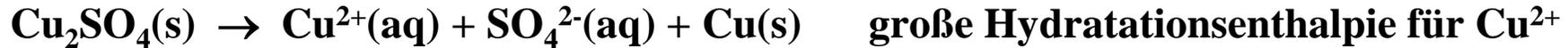


10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Kupfergruppe (Münzmetalle)

Cu(I)-Verbindungen

In Wasser leichtlösliche Cu(I)-Verbindungen disproportionieren:



Merke: Ionen disproportionieren, wenn das Redoxpotential f\ddot{u}r die Reduktion zum n\ddot{a}chst-niedrigeren Oxidationszustand positiver ist als das Redoxpotential f\ddot{u}r die Oxidation zum n\ddot{a}chsth\ddot{o}heren Oxidationszustand

<u>Reduzierte Form</u>	\rightleftharpoons	<u>Oxidierter Form</u>	$+ e^-$	<u>Standardpotential E^0 [V]</u>
Cu	\rightleftharpoons	Cu⁺	$+ e^-$	+0,52
Cu⁺	\rightleftharpoons	Cu²⁺	$+ e^-$	+0,15



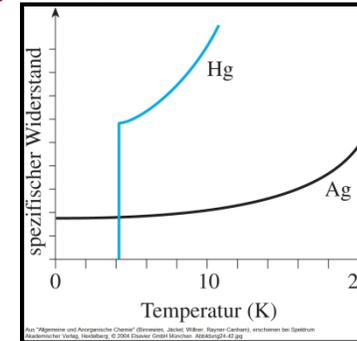
Schwerl\ddot{o}slliche Cu(I)-Verbindungen (Cu₂O, CuI, CuCN, Cu₂S) sind in w\ddot{a}sserigen L\ddot{o}sungen best\ddot{a}ndig und disproportionieren nicht

\Rightarrow Einfluss der L\ddot{o}sllichkeit auf die Redoxpotentiale

Exkurs: Supraleiter

Supraleiter sind Materialien, deren spezifischer elektrischer Widerstand unterhalb einer bestimmten Temperatur (Sprungtemperatur T_c) gegen null geht

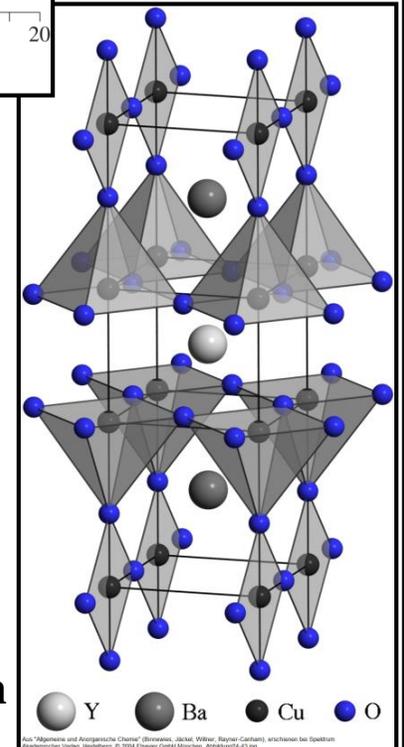
- ⇒ Nahezu verlustfreier Stromtransport möglich
- ⇒ Einsatz in supraleitenden Magnetspulen
- ⇒ (N)MR-Geräte, Magnetometer, Teilchenbeschleuniger



Kurze Geschichte der Supraleiterforschung

Jahr	Material	T_c [K]	
1911	Hg	4,2	<i>H.K. Onnes</i>
1972	Nb ₃ Ge	23,3	
1986	La _{1,8} Ba _{0,2} CuO ₄	35	<i>J.G. Bednorz, K.A. Müller</i>
1987	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}	93	
1988	Bi ₂ Sr ₂ Ca _{n-1} Cu _n O _x	125	HTSL: $T_c > 77 \text{ K} = T_b(\text{N}_2)$
1993	HgBa ₂ CuO _{4+x}	155	⇒ flüssiger Stickstoff als Kühlmittel

Hochtemperatursupraleiter ⇒ Gemischtvalente Cu(II)/Cu(III)-Keramiken



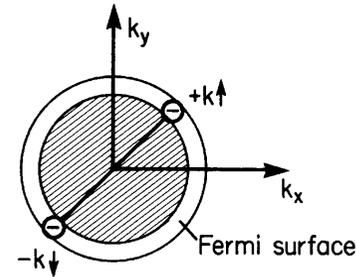
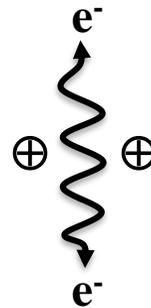
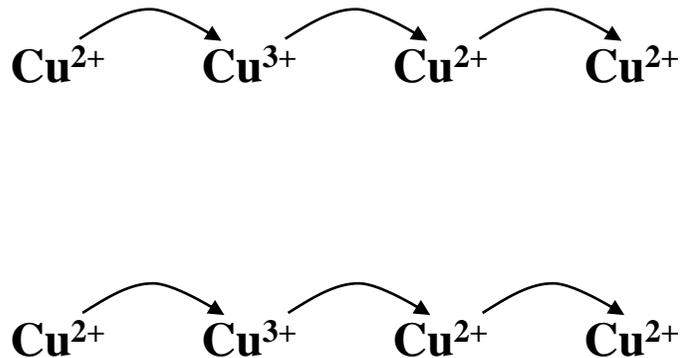
10. Chemie der Übergangsmetalle

YBa₂Cu₃O_{7-x} – Elektronische Eigenschaften

Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt

- YBa₂Cu₃O_{6,5} 100% Cu²⁺ [Ar]3d⁹, paramagnetisch, verzerrt oktaedr. (J.T.-Effekt)
- YBa₂Cu₃O₇ 66,7% Cu²⁺ [Ar]3d⁹, paramagnetisch, verzerrt oktaedr. (J.T.-Effekt)
33,3% Cu³⁺ [Ar]3d⁸, diamagnetisch, quadratisch-planar

Schichtstruktur ermöglicht 2D-Leitfähigkeit



**Kopplung der Elektronen
durch virtuelle Phononen
zu Cooper-Paaren (Bosonen)**

Cu²⁺(verzerrt oktaedrisch) ↔ Cu³⁺(quadratisch-planar) ⇒ Oszillationen (J.-T.-Polaronen)

10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Kupfergruppe (Münzmetalle)

Ag(I)-Verbindungen

- Die meisten Ag(I)-Salze (Ag_2CO_3 , Ag_3PO_4 und AgX mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}, \text{OCN}, \text{N}_3$) sind schwerlöslich
⇒ Hohe Kovalenz bzw. hohe Gitterenergie und geringe Hydratationsenthalpie
- $3 \text{Ag} + 4 \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{AgNO}_3$ (wasserlöslich) ⇒ Verwendung als Ausgangssubstanz für andere Silbersalze und als Höllenstein

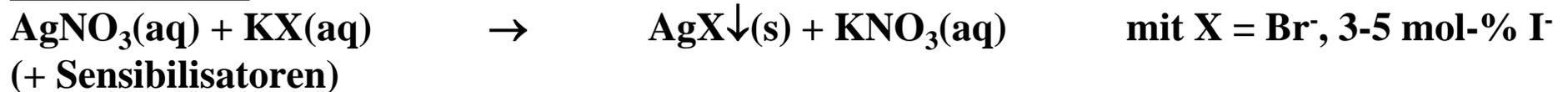
Ag(I)-Halogenide

AgX	Kovalenz	Löslichkeit	Farbe	Lichtempfindlichkeit
AgCl	↓	↑	weiß	↓
AgBr			gelblich-weiß	
AgI			gelb	
			⇒ photoempfindliche Pigmente	

Exkurs: Der fotografische Prozess

Die S/W- und Farbphotografie benötigt eine photoempfindliche Schicht, die sich als dünne Schicht auf einem Träger befindet (Film)

1. Herstellung



AgBr und AgI sind gelb gefärbt und absorbieren nur im blauen Spektralbereich,

Die Sensibilisatoren absorbieren im grünen, gelben und roten Spektralbereich und übertragen die Energie in das Leitungsband des AgBr, so dass alle sichtbaren Spektralfarben zur Belichtung führen

kolloidal verteiltes AgX, d.h. sehr fein verteiltes AgX (Körnung), auf transparentem Träger (Bromsilbergelatine)

⇒ eventuell noch nicht lichtempfindlich genug

⇒ Reifungsprozess mit Thiosulfat $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ und NH_3

⇒ Bildung von Reifkeimen, z. B. Ag_2S

⇒ beträchtliche Erhöhung der Lichtempfindlichkeit

„Nanopartikel-Keime“

Exkurs: Der fotografische Prozess

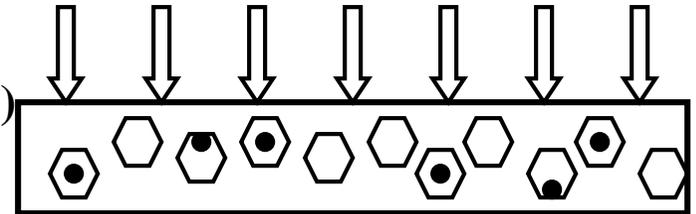
Die S/W- und Farbphotografie basiert auf der photoinduzierten Reduktion von AgBr-Kriställchen zu

2. Belichten



Silberkeime \rightarrow Latentbildkeime (10 – 100 Ag-Atome)

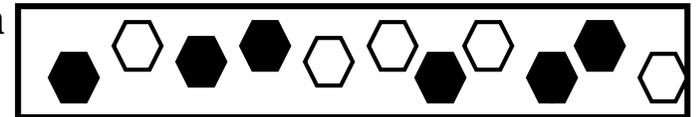
latens (lat.) = verborgen, nicht sichtbar



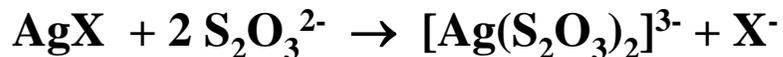
3. Entwickeln



Umwandlung des latenten Bildes zum sichtbaren Bild durch vollständige Reduktion des AgBr-Korns ($\sim 10^{12}$ Ag-Atome)



4. Fixieren



Entfernung des nicht belichteten AgX durch Behandlung mit Fixiersalz $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

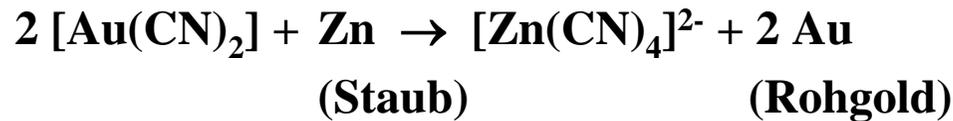
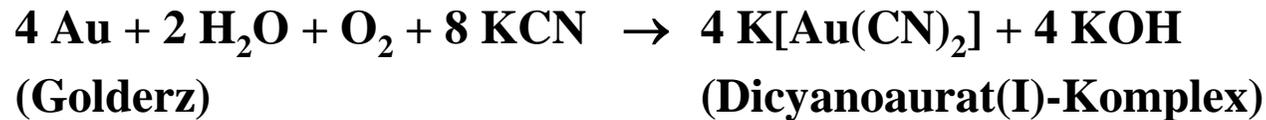


10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Kupfergruppe (Münzmetalle)

Au(I)-Verbindungen

- Halogenide: $\text{AuX} + \text{X}^- [\text{AuX}_2]^-$ (linear)
- Bedeutung in der Cyanidlaugerei (\rightarrow Vorträge)



- Das farblose Au^+ -Ion neigt in Lösung zur Disproportionierung:

<u>Reduzierte Form</u>	\rightleftharpoons	<u>Oxidierter Form</u>	$+ e^-$	<u>Standardpotential E^0 [V]</u>
2 Au	\rightleftharpoons	2 Au ⁺	+ 2e ⁻	+1,69
Au ⁺	\rightleftharpoons	Au ³⁺	+ 2e ⁻	+1,40

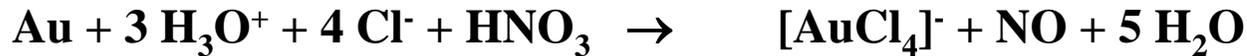


$$\Delta E = E^0_{\text{Au}/\text{Au}^+} - E^0_{\text{Au}^+/\text{Au}^{3+}} = +1,69 \text{ V} - 1,40 \text{ V} = +0,29 \text{ V}$$

10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Kupfergruppe (Münzmetalle)

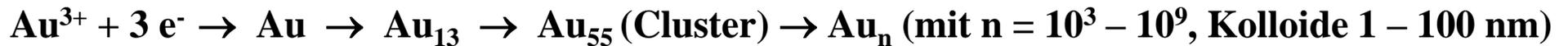
Au(III)-Verbindungen



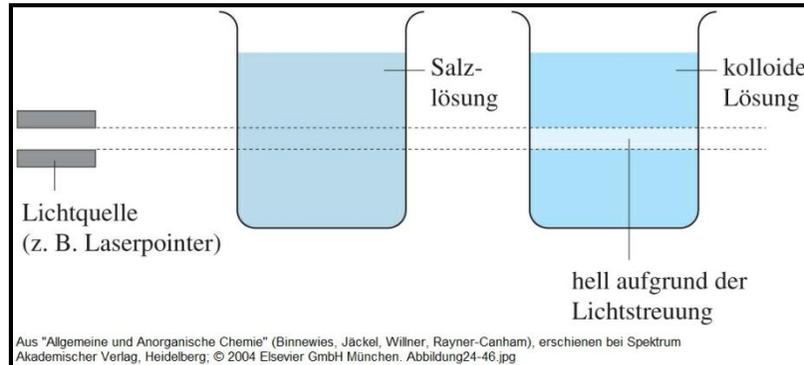
Eindampfen liefert Tetrachlorgoldsäure $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

⇒ Goldsalz: $\text{Na}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Goldcluster und Goldkolloide



Kolloide können durch den Tyndall-Effekt (Lichtstreuung) erkannt werden



10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Zinkgruppe

⇒ 2. Nebengruppe bzw. Gruppe 12 $(n-1)d^{10}ns^2$ mit $n = 4, 5, 6$

Durch abgeschlossene Elektronenschalen besitzen die Elemente relativ edlen Charakter, der insbesondere beim Hg hervortritt

Eigenschaften der Elemente

Element	T_m [°C]	Oxidationsstufen	$r(M^{2+})$ [pm]	$E^\circ(M/M^{2+})$ [V]
Zn	419	+II	74	-0,76 (unedel)
Cd	321	+II	97	-0,40 (unedel)
Hg	-39	+I, +II	110	+0,85 (edel)

⇒ Hg ist das einzige flüssige Metall bei RT, wobei der Dampfdruck $2,6 \cdot 10^{-3}$ mbar bei RT ist

Legierungen

Messing

Zn + Cu

Amalgame

Hg + Ag/Cu/Sn

Hg + Na bzw. Hg + Zn



Zahnfüllungen, Amalgamlampen

Reduktionsmittel im Labor

10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Zinkgruppe

Vorkommen

Zink (Form von Zinkspat)

Zinken, Zacken



Zinkblende

Zinkspat



Cadmium (gr.: Kadmeia)

Mineraliennamen



Greenockit

Otavit



Quecksilber (gr.: Hydrargyrum)

(germ.: Queck, quick)

(lat.: mercurium)

Wassersilber, beweglich, Merkur

(arab.: alzaybiq, الزئبق) → alkimiya → Alchimie/Alchemie



Zinnober

Levingstonit



Darstellung durch Rösten

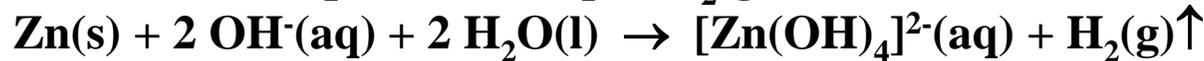
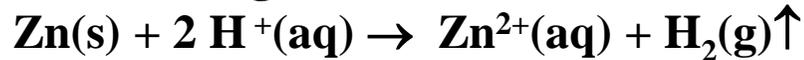
- Zn/Cd:
$$2 \text{ZnS} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ZnO} + 2 \text{SO}_2$$
$$\text{ZnO} + \text{CO} \rightarrow \text{Zn} + \text{CO}_2$$
- Hg:
$$\text{HgS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Hg} + \text{SO}_2$$

10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Zinkgruppe

Reaktionen und Verwendung von Zink

- In Säuren und Laugen (amphoterer Charakter von $\text{Zn}(\text{OH})_2$) löst sich Zink unter H_2 -Entwicklung:

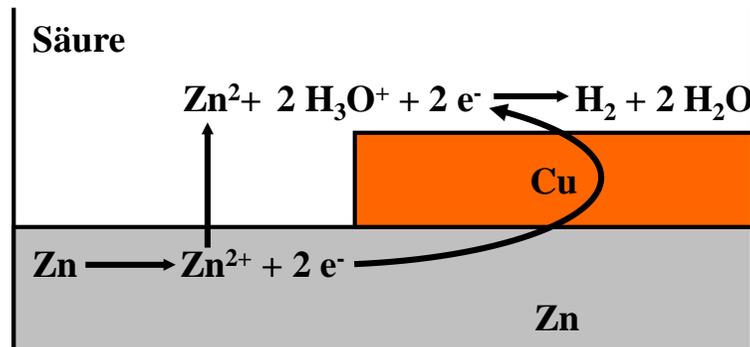


- Hochreines Zink (99,999%) wird allerdings nicht mehr angegriffen (H_2 -Überspannung $\sim 0,7 \text{ V}$, kinetische Hemmung für die Entladung der H_3O^+ -Ionen auf der Zinkoberfläche)

Darum: $\text{Zn} + \text{verd. HCl} \rightarrow$ sehr schwache H_2 -Entwicklung

Aber: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} + \text{verd. HCl} \rightarrow$ heftige H_2 -Entwicklung

Erklärung: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+} \Rightarrow$ Kupfer scheidet sich auf dem Zink ab \Rightarrow Zinkoberfläche wird mit Cu belegt \Rightarrow Es bilden sich Lokalelemente



Metalle, die edler als Zn sind, katalysieren die Auflösung von Zn, worauf der Korrosionsschutz durch Verzinken beruht

Redoxpaar	E^0 [V]
Zn/Zn^{2+}	-0,76
Fe/Fe^{2+}	-0,41

10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Zinkgruppe

Zink(II)-Verbindungen

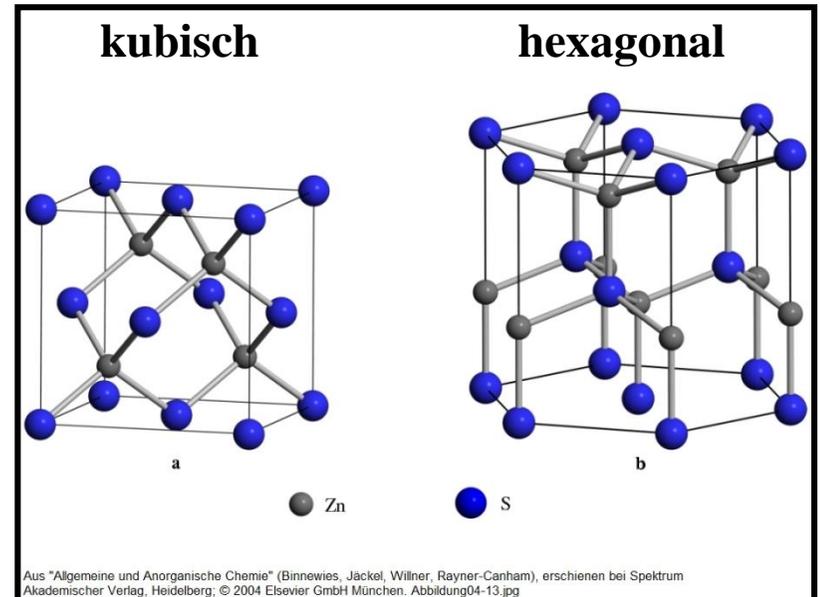
- Zinksulfatheptahydrat „Zinkvitriol“
 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- Zinkoxid „Zinkweiß“: Pigment mit Wurtzitstruktur
 $\text{ZnO} \rightarrow \text{ZnO}:\text{Zn}$ (gelb) \Rightarrow Beim Erhitzen entstehen Anionendefekte
 $\text{ZnO} + \text{Co}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ZnCo}_2\text{O}_4$ (Rinmans Grün) \Rightarrow normaler Spinell
- Zinksulfid: Dimorphes Weißpigment \Rightarrow Zinkblende (Sphalerit) \Leftrightarrow Wurtzit
Zinkblende: kubisch-dichte Anionenpackung
Wurtzit: hexagonal-dichte Anionenpackung
Dotierung liefert eine Vielzahl von Leuchtstoffen:

$\text{ZnS}:\text{Ag}^+$ 450 nm

$\text{ZnS}:\text{Cu}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Au}^+$ 530 nm

$\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ 580 nm

\Rightarrow Verwendung in RGB Kathodenstrahlröhren
und Elektrolumineszenzbildschirmen

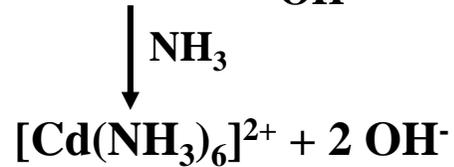
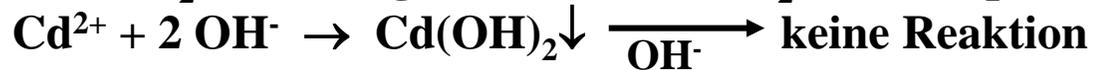


10. Chemie der Übergangsmetalle

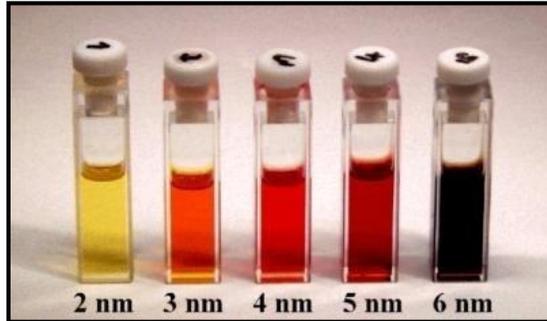
Die Zinkgruppe

Reaktionen und Verwendung von Cadmium

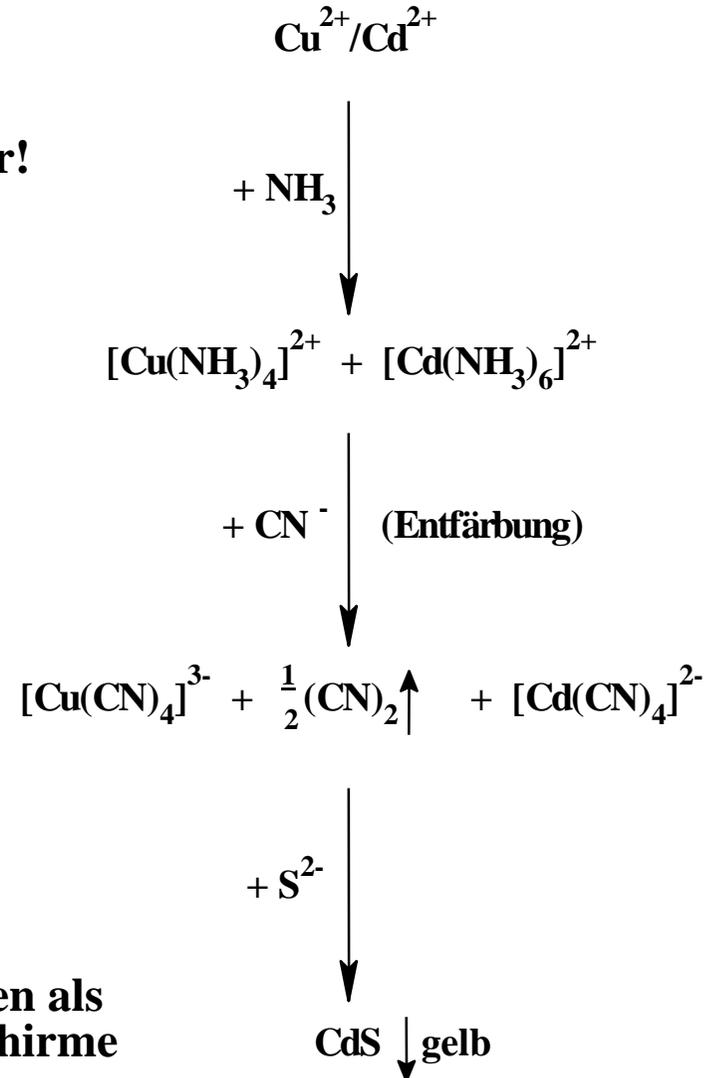
- $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ist im Gegensatz zu $\text{Zn}(\text{OH})_2$ nicht amphoter!



- Cd^{2+} lässt sich neben Cu^{2+} nachweisen \Rightarrow



- Cadmiumsulfid CdS und Cadmiumselenid CdSe finden als Pigmente bzw. als Quantum Dots Verwendung Bildschirme



10. Chemie der Übergangsmetalle

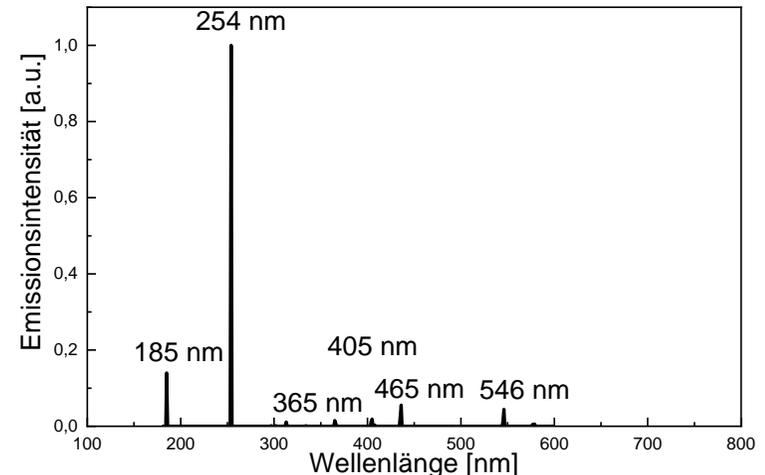
Die Zinkgruppe

Redoxchemie von Quecksilber

- Hg bildet Hg^+ und als Hg_2^{2+} -Salze
$$2 \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2 e^- \quad E^0 = +0,79 \text{ V}$$
$$\text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons 2 \text{Hg}^{2+} + 2 e^- \quad E^0 = +0,91 \text{ V}$$
$$\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2 e^- \quad E^0 = +0,85 \text{ V}$$
- Hg^+ -Salze enthalten immer das dimere Hg_2^{2+} (Metall-Metall Bindung!)
- Hg_2^{2+} ist hinsichtlich der Disproportionierung stabil, aber Stoffe, welche die Konzentration an Hg^{2+} stark absenken, d.h. Fällungsmittel wie OH^- , S^{2-} oder Komplexbildner wie CN^- bewirken die Disproportionierung

Verwendung von Hg in

- Hg-Niederdruckentladungslampen (1 – 5 mg)
 - Fluoreszenzlampen, Leuchtstoffröhren
- Hg-Hochdruckentladungslampen (> 10 mg)
 - Straßenbeleucht., Beamer, Projektoren, Scheinwerfer
- Thermo- und Barometer
- Hg-Schalter
- Amalgamen

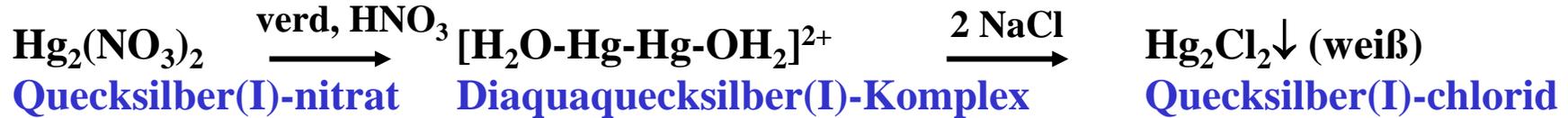


10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Zinkgruppe

Quecksilber(I)-Verbindungen

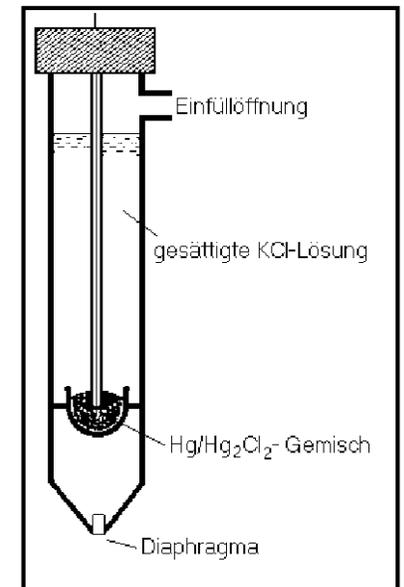
- Löslich ist $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$
- Halogenide Hg_2X_2 (mit X = Cl, Br, I) sind schwerlöslich



- Quecksilber(I)-chlorid wird auch als Kalomel (schön schwarz) bezeichnet, da bei der Behandlung mit NH_3 eine Schwarzfärbung entsteht



- Die Kalomelelektrode ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$) ist eine in der Elektrochemie viel benutzte Referenzelektrode



10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Zinkgruppe

Quecksilber(II)-Verbindungen

- Hg(II)-Salze haben hohen kovalenten Charakter und sind damit meist schwer löslich
- Nur HgF₂ und Hg(NO₃)₂ sind ionogen aufgebaut
- Hg + O₂ → HgO (rot)
- Hg²⁺ + 2 OH⁻ → H₂O + HgO (gelb) ⇒ kleinere Partikel
- HgCl₂ (Sublimat) ist weiß, schmilzt bei 280 °C und siedet bei 303 °C!
⇒ Molekülgitter bestehend aus linearen Cl-Hg-Cl Molekülen
- HgI₂ ist dimorph: α-HgI₂(rot) ⇌ β-HgI₂(gelb) bei T = 127 °C
Es reagiert mit einem Überschuss an I⁻ zum Tetraiodomercuratanion:
HgI₂ + 2 I⁻ → [HgI₄]²⁻
- Nessler's Reagenz: Lösung aus K₂HgI₄ in Kalilauge
zum Nachweis von Ammoniak: 2 K₂HgI₄ + NH₃ → [Hg₂N]I + 4 KI + 3 HI
(orange bis braun)
- [HgI₄]²⁻ + 2 Ag⁺ → Ag₂[HgI₄]↓ $\xrightleftharpoons{35\text{ °C}}$ Ag₂[HgI₄]
(gelb) (orangerot)
- [HgI₄]²⁻ + 2 Cu⁺ → Cu₂[HgI₄]↓ $\xrightleftharpoons{70\text{ °C}}$ Cu₂[HgI₄]
(rot) (schwarz) ⇒ Thermochromie



10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Titangruppe

4. Nebengruppe bzw. Gruppe 4 $(n-1)d^2ns^2$ mit $n = 4, 5, 6$

Diese Metalle sind hochreaktiv, bilden sehr unlösliche Oxide MO_2 (\rightarrow Passivierung) und reagieren bei hohen Temperaturen auch mit N_2 und H_2

Eigenschaften der Elemente

Element	ρ [g/cm ³]	T_m [°C]	T_b [°C]	Oxidationsstufen	$r(M^{4+})$ [pm]	$\rho(MO_2)$ [g/cm ³]
Ti	4,54	1670	~3350	+II, +III, +IV	61	4,23
Zr	6,51	1850	~4400	+IV	72	5,68
Hf	13,31	2230	~4700	+IV	71	9,68

Zr und Hf sind sich chemisch sehr ähnlich und kommen darum meist vergesellschaftet vor

Ti-Legierungen (DIN 17851): Leichtmetalle $\rightarrow \rho < 5 \text{ g/cm}^3$

Ti + Fe, C, N, O

Ti + Al, V, Mn, Mo, Pd, Cu, Zr, Sn

\Rightarrow Flugzeugbau, Schiffsbau, chemischer Anlagenbau, Triebwerke, Implantate (Gelenke), ...



10. Chemie der Übergangsmetalle

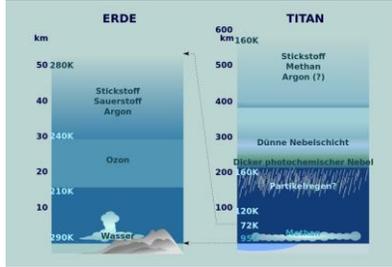
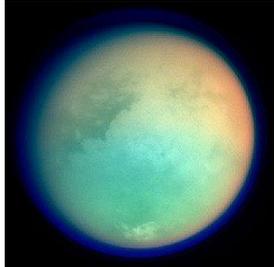
Die Titangruppe

Vorkommen

Titan (Titanen)

Götter/Riesen in der gr. Sage

„Größter Mond des Saturn“



Zirconium (Mineralname)

nach dem Mineral Zirkon

Hafnium (Hafnia)

Nach der Stadt Kopenhagen

(lat.: Hafnia)

TiO_2

Rutil

Anatas

Brookit

Ilmenit

Perowskit

Titanit

FeTiO_3

CaTiO_3

$\text{CaTiO}[\text{SiO}_4]$

ZrO_2 (monoklin)

Baddeleyit

ZrO_2 (tetragonal) > 1100 °C

ZrO_2 (kubisch) > 2350 °C

ZrSiO_4

Zirkon

stets Begleiter in Zr-Mineralien

es gibt keine Hafniumminerale!



10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Titangruppe

Darstellung

- Laborsynthese: $\text{TiO}_2 + 2 \text{CaH}_2 \rightarrow \text{Ti} + 2 \text{H}_2 + 2 \text{CaO}$
- Kroll-Prozess: $\text{TiCl}_4 + 2 \text{Mg} \rightarrow \text{Ti} + 2 \text{MgCl}_2$



Reinigung

- Titan wird durch Hochtemperatur-Vakuum-Sintern aus der Mischung von Titan, Magnesiumdichlorid und Magnesiumresten abgetrennt
- Magnesiumdichlorid wird durch Elektrolyse in Mg und Cl_2 zerlegt
- Das resultierende Material ist brüchig und porös \rightarrow Titanschwamm

1200 °C

Arkel-de Boer Verfahren: $\text{TiI}_4 \xrightleftharpoons{1200\text{ °C}} \text{Ti} + 2 \text{I}_2$ (heißer W-Draht) \Rightarrow Hochreines Titan

600 °C

Zirconium Zr und Hafnium Hf

Weitestgehend analog zum Titan

10. Chemie der Übergangsmetalle

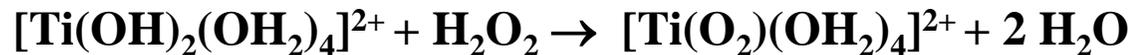
Die Titangruppe

Titan(IV)-Verbindungen

- [Ar]-Edelgaskonfiguration \Rightarrow stabilste Oxidationsstufe, farblos, diamagnetisch
- Ti^{4+} ist klein und hochgeladen \Rightarrow stark polarisierend (hohe Ionenladungsdichte)

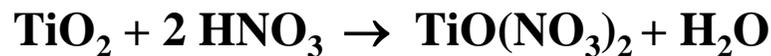
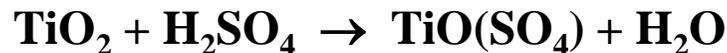


In wässriger Lösung liegen demnach keine Ti^{4+} -Kationen vor, sondern Aquahydroxokomplexe, die mit H_2O_2 nachgewiesen werden können:



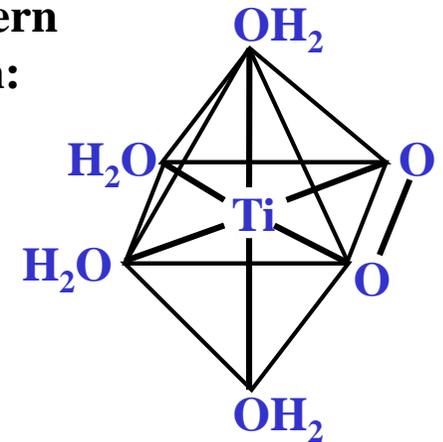
(orange-gelb \rightarrow LMCT)

- Behandeln von TiO_2 mit HNO_3 oder H_2SO_4 liefert Doppelsalze



die polymere Ti-O-Ti-O-Ti Zickzackketten enthalten

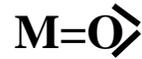
- Umsetzung von Ti^{4+} -haltigen Lösungen mit Oxalaten liefert dagegen Tetramere



10. Chemie der Übergangsmetalle

Das Oxidion O^{2-} als Ligand

1. Terminale Oxogruppen



Vanadylkation $[V=O]^+$

Titanylkation $[Ti=O]^{2+} \rightarrow$ **K** und **M**-Sterne (auch $[Zr=O]^{2+}$)

Permanganatanion $[MnO_4]^-$

Spectral classification

Type	Absorption lines	Temperature	Example
O	(H I, He I,) He II, N III, O III, Si IV	> 30000	
B	H I, He I, O II, Si III	> 10000	Orion's Belt
A	H I, Mg II, Si II, (Fe II, Ti II, Ca II)	> 7000	Sirius
F	H I, Ca II, Fe I, Ti I, Fe II, Ti II	> 6000	Procyon
G	(H I,) Ca II, Fe I, Ti I, etc., CH	> 5300	Sun
K	Ca II, Ca I, etc., TiO	> 4000	Arcturus
M	Ca I, TiO, etc.	> 2000	Betelgeuse

2. μ_2 -Oxo-Gruppen



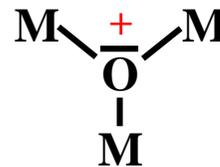
$[L_2Fe_2(\text{catechol})_2(\mu_2-O)]$ mit L = 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-Triazacyclononan

$[Cr_2O_6(\mu_2-O)]^{2-}$

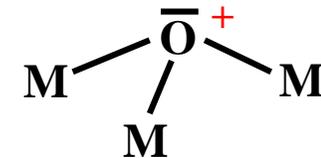
3. μ_3 -Oxo-Gruppen

$[Mn_3(\mu_3-O)(\mu_2-CH_3COO)_6]^+$

$[Hg_3Cl_3(\mu_3-O)]^+$



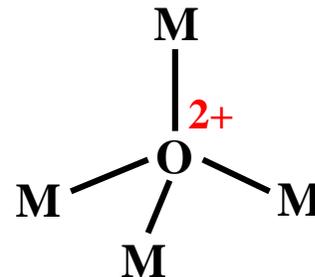
oder



4. μ_4 -Oxo-Gruppen

$[Be_4(\mu_4-O)(\mu-CH_3COO)_6]$

$[Be_4(\mu_4-O)(\mu-NO_3)_6]$



10. Chemie der Übergangsmetalle

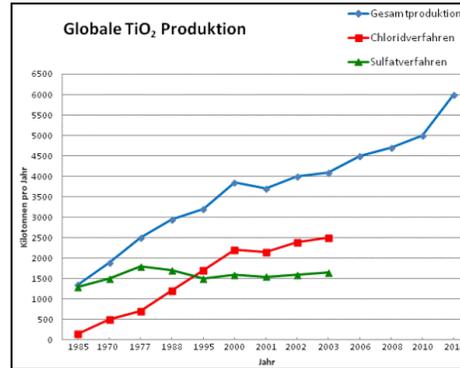
Die Titangruppe

Titandioxid TiO₂

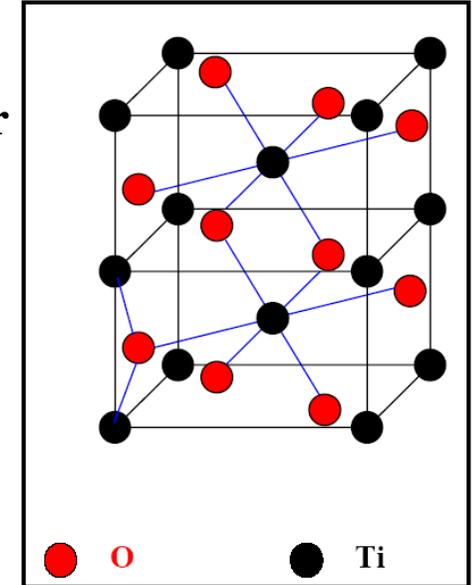
Synthese → siehe Vorträge

Struktur

- Ti ist oktaedrisch von O umgeben
 - 3 polymorphe Modifikationen: Rutil, Brookit und Anatas
- ⇒ Unterschiedliche Verknüpfung der TiO₂-Oktaeder



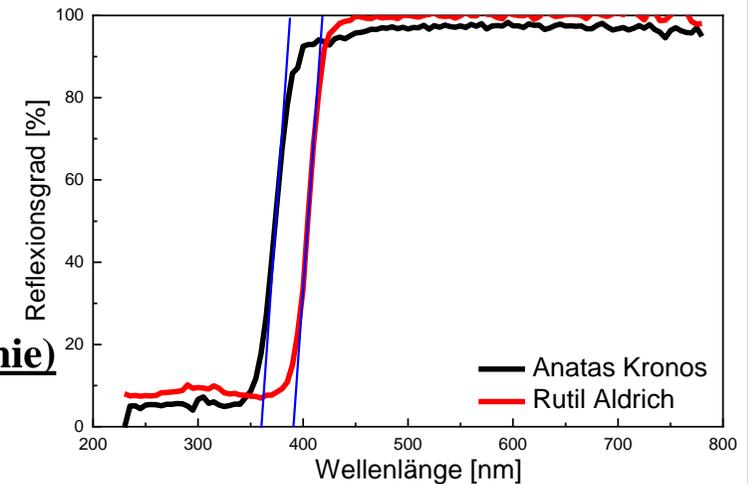
Rutil- Struktur



Eigenschaften

- Photokatalytische Wirksamkeit (Anatas)
 $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2^*(e^- + h^+)$
 $\text{TiO}_2^*(e^- + h^+) + A + D \rightarrow \text{TiO}_2 + A^- + D^+$
- Hoher Brechungsindex (Rutil)

Modifik.	E_g [eV]	E_g [nm]	Brechzahl n bei 589,3 nm (Na-Linie)
Anatas	3,5	360	2,55 ($n_e = 2,489$ $n_o = 2,561$)
Rutil	3,2	390	2,79 ($n_e = 2,900$ $n_o = 2,613$)

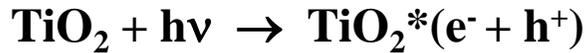


10. Chemie der Übergangsmetalle

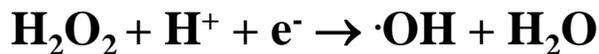
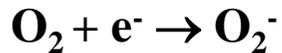
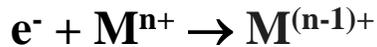
Die Titangruppe

Photokatalytische Wasseraufbereitung mit TiO₂ (Anatas)

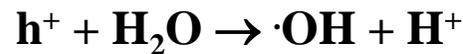
Anregung durch Absorption von UV-A/B Strahlung:



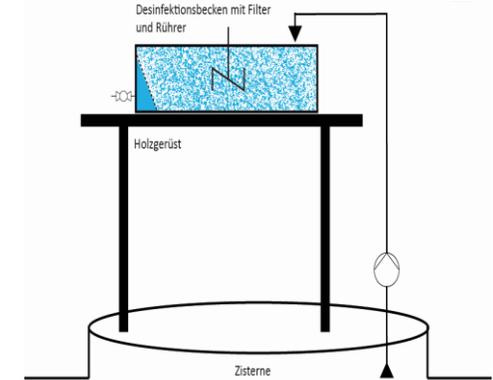
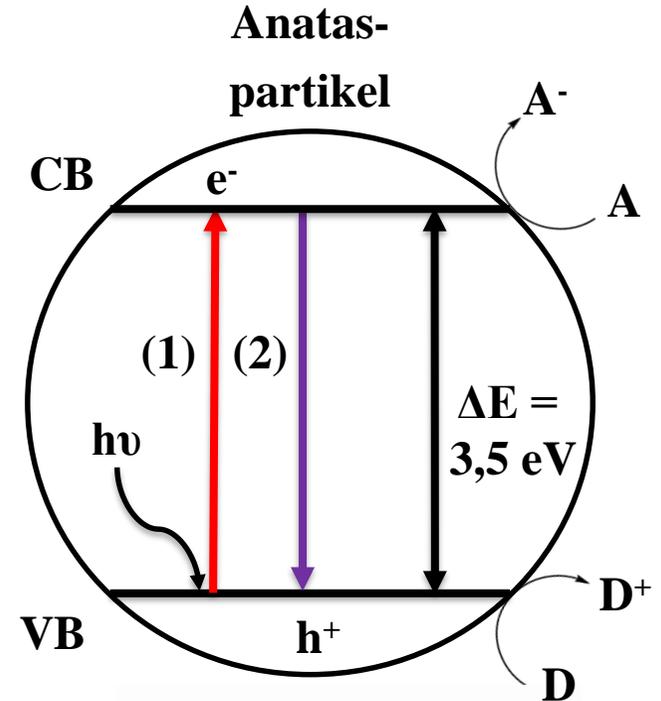
Akzeptor A:



Donor D:



Verbessertes Material: Bi₄Ti₃O₁₂ (BTO), da die Bandlücke kleiner ist, d.h. ~ 3,0 eV und somit auch blaues Licht absorbiert wird.



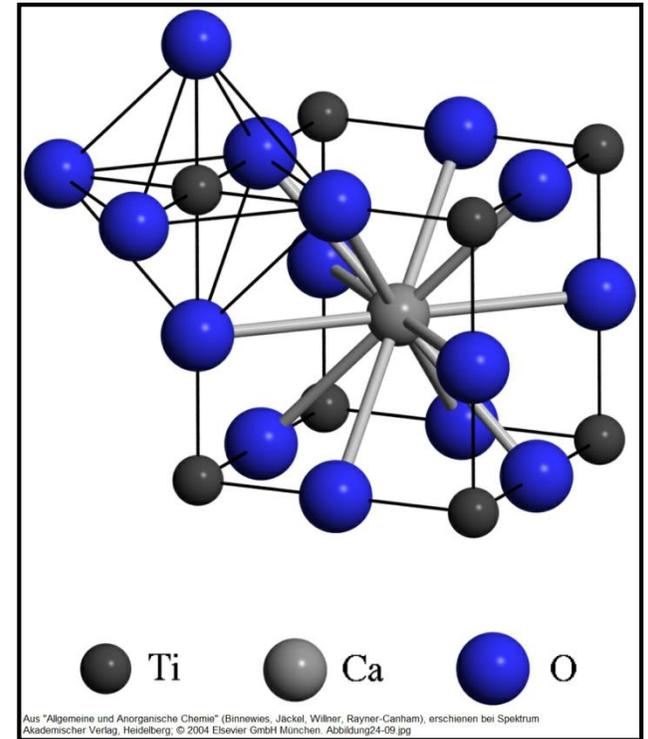
Exkurs: Ferroelektrika und Perowskite

Perowskite ABX_3

- ⇒ CaTiO_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 , PbTiO_3 , KIO_3 , LaCoO_3 , ...
- Kubisch primitive Elementarzelle
d.h. $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $a = b = c$
 - Eckenverknüpfte TiO_6 -Oktaeder
 - Me^+ , Me^{2+} , Me^{3+} besetzen zwölffach koordinierte Lücken

Ferroelektrika

- ⇒ enthalten im Kristall Bereiche (Domänen), welche alle in eine bestimmte Raumrichtung polarisiert sind
- Die Domänen besitzen ein permanentes Dipolmoment
 - Über den ganzen Kristall sind die Domänen bzgl. ihrer Polarisierung statistisch verteilt ⇒ Kompensation der Dipolmomente
 - Beim Einbringen in ein elektrisches Feld richten sich die Dipolmomente aus ⇒ Die Ausrichtung bleibt auch nach dem Abschalten des Feldes teilweise erhalten (Speichereffekt)
- ⇒ Ferroelektrizität (kooperatives Phänomen)
- BaTiO_3 ist besonders ferroelektrisch ($\epsilon \sim 1000$) ⇒ Einsatz in Kondensatoren



10. Chemie der Übergangsmetalle

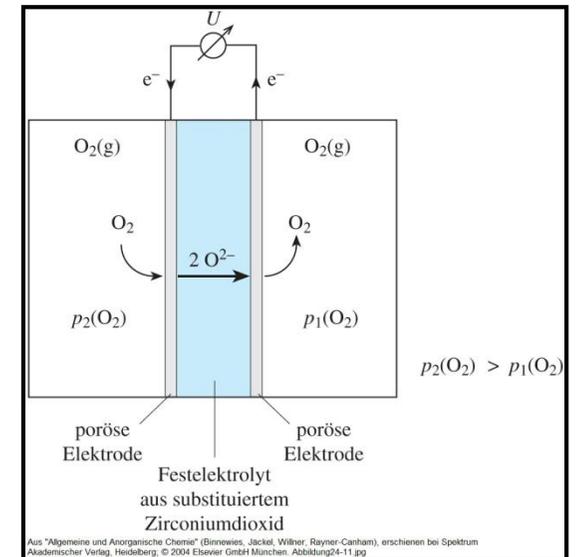
Die Titangruppe

Zirconium und Hafnium-Verbindungen

- In Verbindungen sind Zr und Hf meist vierwertig
- ZrO_2 und HfO_2 sind hochschmelzend und schwerlöslich (nur in H_2SO_4):
$$\text{ZrO}_2 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Zr}(\text{SO}_4)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$$
- ZrX_4 und HfX_4 mit $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ bekannt
- $\text{ZrX}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (Tetramer: $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+} \cdot 8\text{Cl} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)

Verwendung von Zirconium und Hafnium

- $\text{ZrO}_2/\text{CaO}, \text{MgO}$ Feuerfeste Geräte (Tiegel, Öfen)
- $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ λ -Sonde (\rightarrow Vorträge)
- Brennstoffzellen
- Nernst-Stifte: IR-Strahlungsquellen
- $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ Szintillatoren
- $\text{Lu}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ Szintillatoren ($\rho = 9,04 \text{ g/cm}^3$)



10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Vanadiumgruppe

5. Nebengruppe bzw. Gruppe 5 \Rightarrow 5 Valenzelektronen

Vanadium [Ar]3d³4s²

Niob [Kr]4d⁴5s¹

Tantal [Xe]4f¹⁴5d³6s²

Eigenschaften der Elemente

Element	Dichte [g/cm ³]	T _m [°C]	T _b [°C]	Oxidationsstufen	r(M ⁵⁺) [pm]
V	6,11	1910	3407	+II, +III, +IV, +V	54
Nb	8,58	2477	4744	(+III, +IV), +V	64
Ta	16,65	3017	5458	(+III, +IV), +V	64

Die Beständigkeit der Oxidationsstufe +V nimmt vom V zum Ta hin stark zu!

Legierungen

- Vanadiumstahl Fe + V (bis 0,5%) Werkzeugstahl
- Ferro-Niob Nb + Fe (28 – 33,5%) Stahlbau
- Tantal-Niob-Stahl Ta + Fe Raketentriebwerke
- Tantalcarbid Ta + C Schneidwerkzeuge

10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Vanadiumgruppe

Vorkommen

Vanadium (Vanadis)

Beiname der nord. Göttin Freya



Patronit

Vanadinit



Niob (Niobe)

Tochter des Tantalus



Tantal (Tantalus)

Griechische Sagengestalt



Vanadium: Darstellung und Reinigung



Arkel-de Boer Verfahren



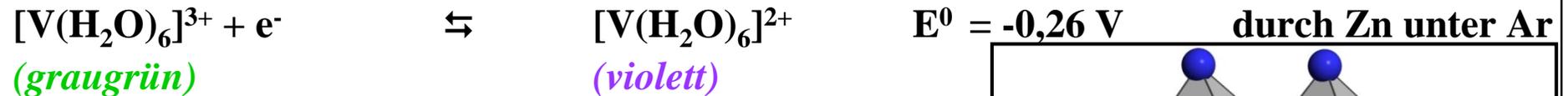
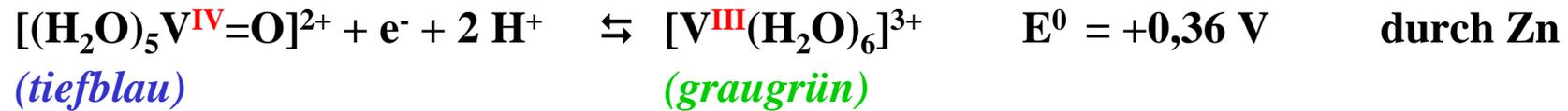
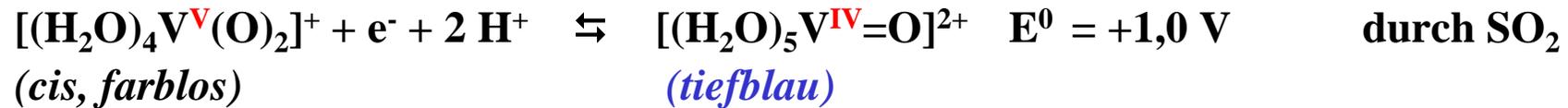
10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Vanadiumgruppe

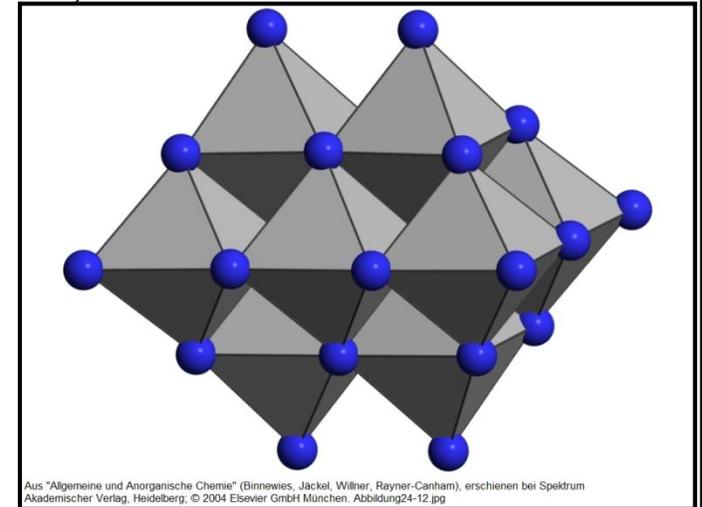
Eigenschaften und Reaktionen von Vanadium

- Vier stabile Oxidationsstufen

⇒ Sehr vielfältige Redoxchemie:



- VO_4^{3-} in wässriger Lösung:



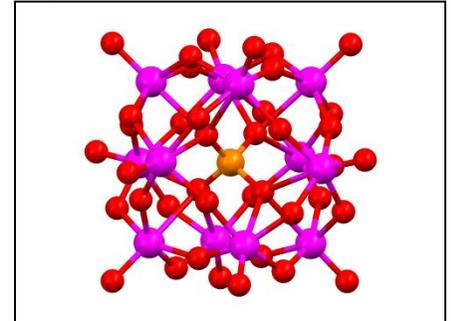
10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Vanadiumgruppe

Isopolysäuren

- Sauerstoffsäuren der Übergangsmetalle, die nur eine Metallart enthalten
- Sie entstehen durch Kondensation von Metallatanionen
- Sie sind aus ecken- oder kantenverknüpften Metall-Oxo-Polyedern aufgebaut

Beispiele: $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$, $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$, $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$



Heteropolysäuren

- Isopolysäuren, in denen als Zentralatom ein Heteroatom auftritt
- Sie entstehen durch Einlagerung der Heteroatome in Tetraeder- oder Oktaederlücken
- Das Heteroatom kann ein Nichtmetall oder ein Übergangsmetall sein

Klasse	X:M	Heterogruppe	Beispiel
$[\text{X}^{n+}\text{M}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-n)-}$ „ α -Keggin-Strukturen“	1:12	XO_4	$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$
$[\text{X}^{n+}\text{M}_6\text{O}_{24}]^{(12-n)-}$	1:6	XO_6	$[\text{IW}_6\text{O}_{24}]^{5-}$

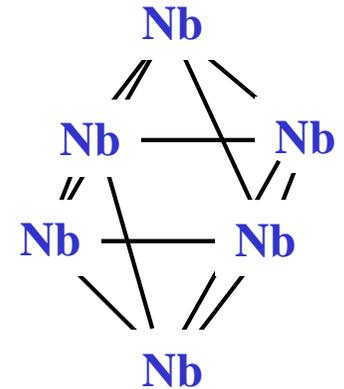
mit $\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ und $\text{X} = \text{B}, \text{P}, \text{Si}, \text{I}$

10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Vanadiumgruppe

Eigenschaften und Reaktionen von Niob und Tantal

- Die Oxidationsstufe +V ist am stabilsten
- In niedrigen Oxidationsstufen treten bevorzugt Cluster-Verbindungen auf



Definition Cluster

Höher molekulare Aggregate von Übergangsmetallverbindungen, wobei die Metallzentren über M-M-Bindungen verknüpft sind

M-M

M=M

M≡M

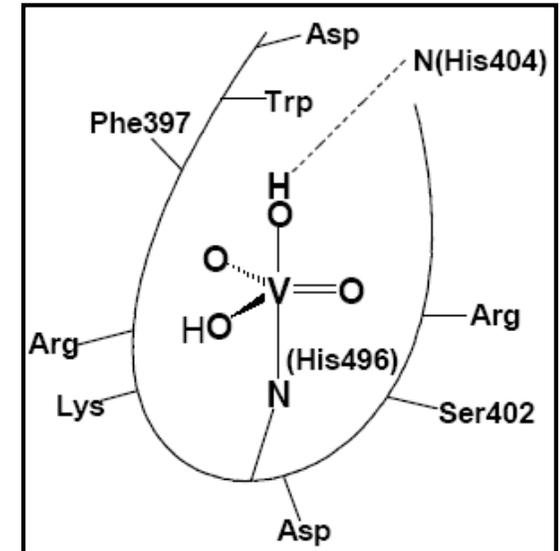
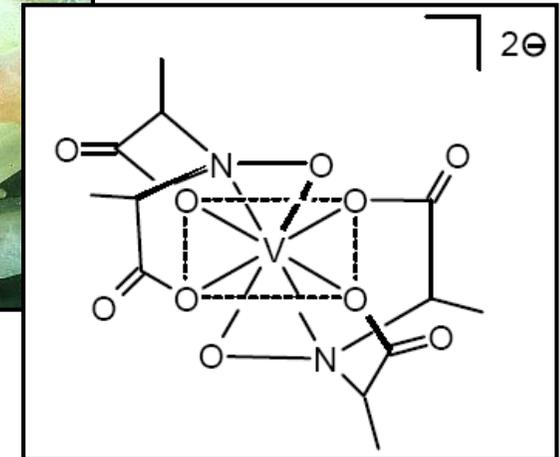
In seltenen Fällen werden auch Vierfachbindungen zwischen Übergangsmetallen beobachtet

10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Vanadiumgruppe

Biologische Aspekte

- **Amavadin**
Im Pilz *Amanita muscaria* (Fliegenpilz)
- **Tunicaten (Manteltiere) verwenden für den Sauerstofftransport Vanadocyten, die anstelle von Eisen(II)-Ionen Vanadiumionen enthalten**
- **Peroxidasen enthalten in ihrer aktiven Form Vanadium(V)-Ionen in trigonal-bipyramidaler Koordination**
- **Nitrogenasen Einige Varianten enthalten Mo-V-Cluster**
- **Insulinmimetika**



10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Chromgruppe

6. Nebengruppe bzw. Gruppe 6 \Rightarrow 6 Valenzelektronen

Chrom [Ar]3d⁵4s¹

Molybdän [Kr]4d⁵5s¹

Wolfram [Xe]4f¹⁴5d⁴6s²

\Rightarrow Eine halbgefüllte d-Schale wird beim Cr und Mo durch Wechsel der Elektronenkonfiguration erreicht

Eigenschaften der Elemente

Element	Dichte [g/cm ³]	T _m [°C]	T _b [°C]	Oxidationsstufen	r(M ⁶⁺) [pm]
Cr	7,18	1903	2640	+II, +III, +VI	44
Mo	10,22	2620	4825	+IV, +VI	59
W	19,3	3410	5700	+IV, +VI	60

Niedrigere Oxidationsstufen sind mit π -Akzeptorliganden erreichbar, z.B. im Chromhexacarbonyl [Cr(CO)₆]

M-C \equiv O \leftrightarrow M=C=O \rightarrow σ -Donor- und π -Rückbindung

10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Chromgruppe

Vorkommen

Chrom (Chromos)

Beiname der nord. Göttin Freya



Chromeisenstein

Krokoit →



Molybdän (Molybdos)

Blei



Molybdänglanz

Wulfenit →



Wolfram (lat.: lupi spume)

Wolf-Schaum, Wolf-Rahm



Wolframit

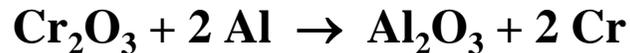
Scheelit →



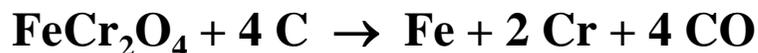
**Scheelit zeigt
blaue Lumineszenz**

Darstellung

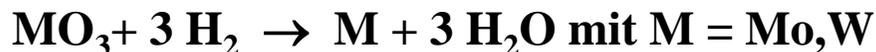
Chrom durch das Thermitverfahren



Ferrochrom (Chrom-Eisen-Stahl) durch Reduktion mit Koks



Molybdän/Wolfram durch Reduktion der Oxide mit Wasserstoff



10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Chromgruppe

Eigenschaften und Reaktionen von Chrom

Oxidationsstufe +II

- $\text{Cr} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{Cr}^{2+} + 2 \text{Cl}^- + \text{H}_2$
- CrCl_2 ist in H_2O unter Luftausschluss stabil \Rightarrow Bildung von $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (himmelblau)
- Cr^{2+} ist ein starkes Reduktionsmittel: $\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{e}^-$ $E^0 = -0,41 \text{ V}$
- Cr^{2+} -Komplexe sind kinetisch labil und Jahn-Teller verzerrt

Oxidationsstufe +III

- Cr^{3+} liegt in wässriger Lösung als Hexaaquochrom(III)-Ion vor, das sauer reagiert
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$ $\text{pK}_\text{S} = 4,0$
- Chrom(III)-chlorid wandelt sich in wässriger Lösung in Hydratationsisomere um
 $[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Cl}^-$
(dunkelgrün) (dunkelgrün) (hellblaugrün)
 $\rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3 \text{Cl}^- \Rightarrow$ langsamer Ligandenaustausch, da Cr^{3+} kinetisch inert ist
(violett)
- Cr^{3+} ist im sauren und neutralen stabil, wird aber im alkalischen Bereich leicht oxidiert
 $2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{e}^-$ $E^0 = +1,33 \text{ V}$ bei $\text{pH} = 0$
 $2 \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5 \text{OH}^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{e}^-$ $E^0 = +0,13 \text{ V}$ bei $\text{pH} = 14$

10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Chromgruppe

Eigenschaften und Reaktionen von Chrom

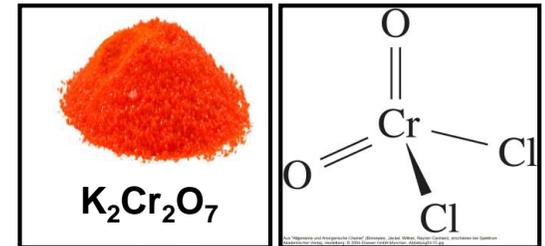
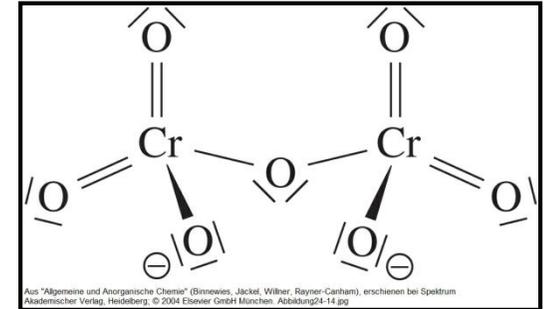
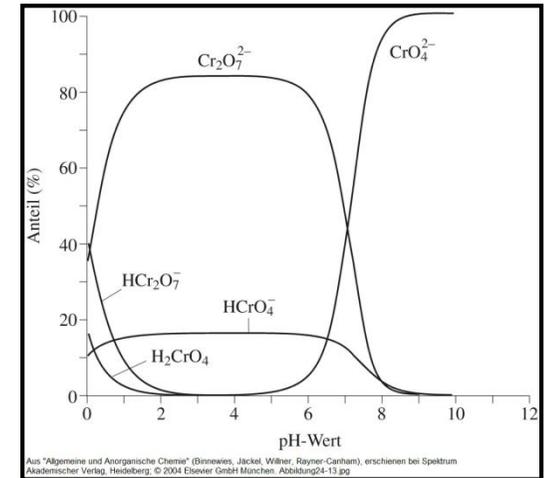
Oxidationsstufe +VI

- Entsteht durch Oxidationsschmelze von Cr^{3+} -Salzen:
$$2 \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4 \text{Na}_2\text{CO}_3 + 3 \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{Na}_2\text{CrO}_4 + 4 \text{CO}_2$$
$$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2 \text{Na}_2\text{CO}_3 + 3 \text{KNO}_3 \rightarrow 2 \text{Na}_2\text{CrO}_4 + 3 \text{KNO}_2 + 2 \text{CO}_2$$
- Chromat-Dichromat-Gleichgewicht:
$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons 2 \text{CrO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+$$

(orangerot) (gelb)
- Chromsäure H_2CrO_4 lässt sich zum Anhydrid entwässern:
$$\text{H}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{konz.}) \rightarrow \text{CrO}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$$

(rot)
- Chromate oxidieren primäre Alkohole zu Aldehyden:
$$2 \text{CrO}_4^{2-} + 3 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 10 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 3 \text{CH}_3\text{CHO} + 8 \text{H}_2\text{O}$$
- Erwärmen von Dichromat mit Alkalimetallchloriden in Schwefelsäure ergibt Chromylchlorid:
$$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4 \text{KCl} + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{CrO}_2\text{Cl}_2 + 3 \text{K}_2\text{SO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$$

(tiefrotes Öl)



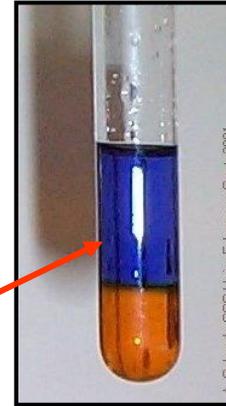
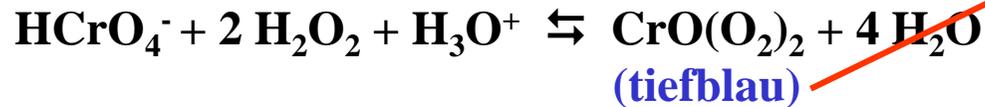
10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Chromgruppe

Eigenschaften und Reaktionen von Chrom

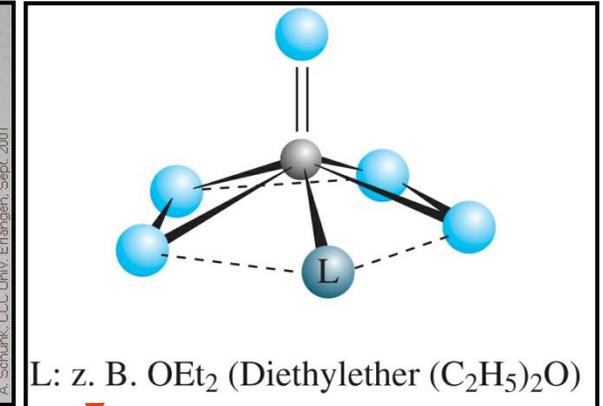
Oxidationsstufe +VI

- Versetzen von Chromatlösungen mit H_2O_2 liefert Chrom(VI)-peroxid:



A. Schürk, CCC Univ. Erlangen, Sept. 2001

- Das instabile Chrom(VI)-peroxid lässt sich durch Adduktbildung mit Diethylether oder Pyridin stabilisieren

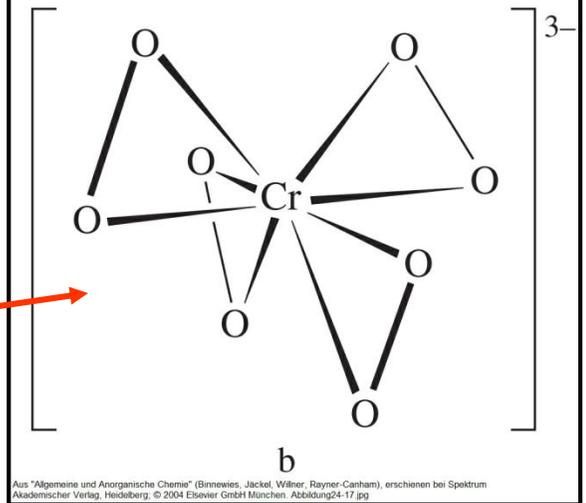


L: z. B. OEt_2 (Diethylether (C_2H_5) $_2\text{O}$)

a

Oxidationsstufe +V

- Bekannt sind: Li_3CrO_4 , Na_3CrO_4 und CrF_5
- Einwirkung von H_2O_2 auf alkalische Alkalimetallchromat-Lösung liefert Peroxochromate(V) M_3CrO_8



b

Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnemies, Jäckel, Wölner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, © 2004 Elsevier GmbH München, Abbildung24-17.jpg

10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Chromgruppe

Löslichkeit von Chromverbindungen

leichtlöslich

+II	CrCl ₂
+III	CrCl ₃ ·6H ₂ O (Komplexsalz)
+VI	Na ₂ CrO ₄ , K ₂ Cr ₂ O ₇

schwerlöslich

Cr(OH)₃, Cr₂O₃, CrCl₃ (Schichtgitter)

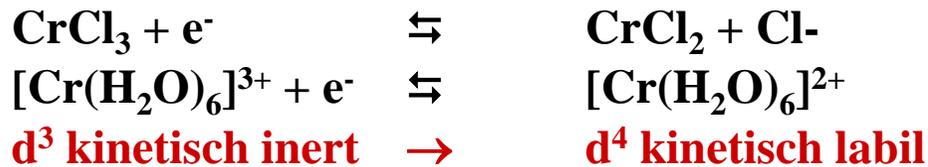
CrCl₃·6H₂O



Cr₂O₃



Schwerlösliche Chrom(III)-Salze können durch Oxidation oder Reduktion in leichter lösliche Verbindungen umgewandelt werden:



Analoges gilt für schwerlösliche Eisen(III)- und Mangan(IV)-verbindungen:

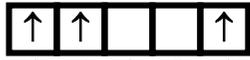
⇒ Bedeutung für die Assimilation von Fe (Fe₂O₃) und Mn (MnO₂) aus dem Boden

Trick: Zusatz von M²⁺-Salzen zu schwerlöslichen M³⁺-Salzen erhöht die Löslichkeit durch Elektrontransfer an den Kristalloberflächen!

10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Chromgruppe

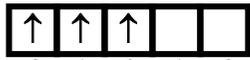
Optische Spektren von Chrom(III)-verbindungen



3d

$$S = \sum s = 3/2$$

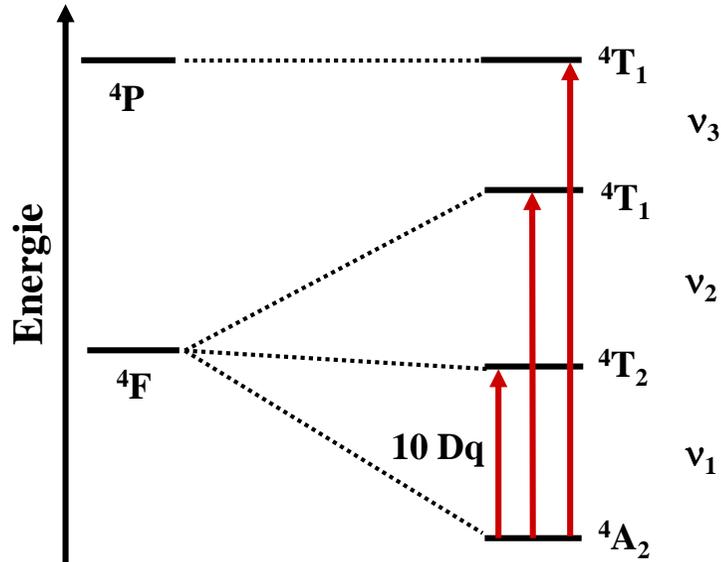
$$L = |\sum l| = 1 \text{ (P)}$$



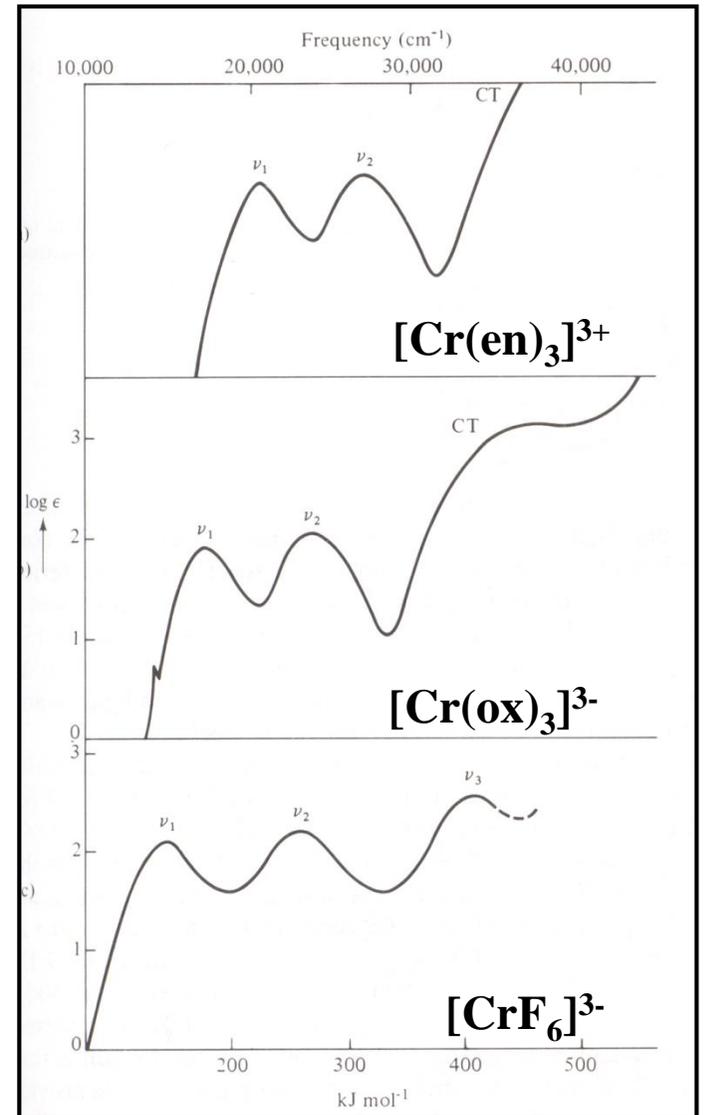
3d

$$S = \sum s = 3/2$$

$$L = |\sum l| = 3 \text{ (F)}$$



Komplex	10 Dq [cm ⁻¹]	
[Cr(CN) ₆] ³⁻	26700	
[Cr(en) ₃] ³⁺	21900	en = Ethylendiamin C ₂ H ₈ N ₂
[Cr(acac) ₃]	17800	acac = Acetylacetonat C ₅ H ₇ O ₂ ⁻
[Cr(ox) ₃] ³⁻	17500	ox = Oxalat C ₂ O ₄ ²⁻
[CrF ₆] ³⁻	14900	



10. Chemie der Übergangsmetalle

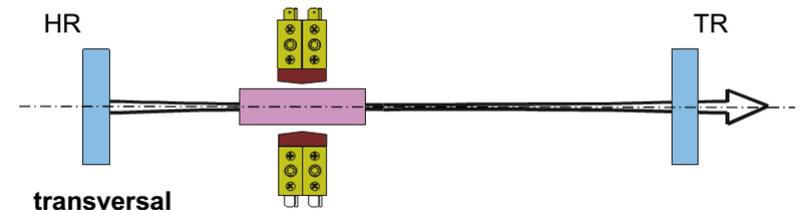
Die Chromgruppe

Optische Spektren Cr³⁺ dotierter Festkörperverbindungen (z.B. Oxide)

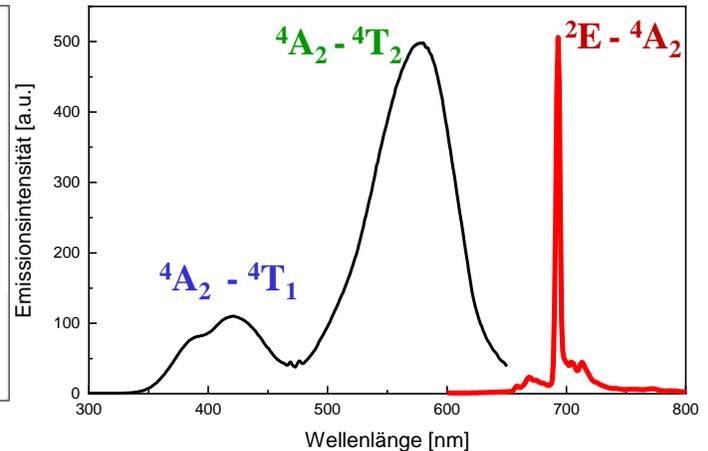
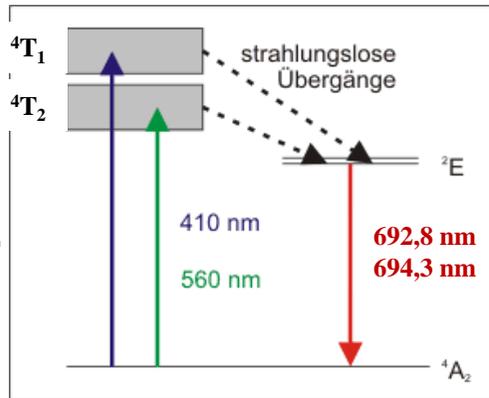
- Al₂O₃:Cr (692,8 + 694,3 nm) ⇒ Rubin ~ 0,1% Cr³⁺ ⇒ Rubin-Festkörperlaser
- Y₃Al₅O₁₂:Cr (688 nm)
- LiAlO₂:Cr (690 nm)
- BaMgAl₁₀O₁₇:Cr (695 nm)
- Lu₃Al₅O₁₂:Cr (704 nm)
- Y₃Ga₅O₁₂:Cr (730 nm)
- LaAlO₃:Cr (735 nm)
- Gd₃Ga₅O₁₂:Cr (745 nm)

Einfluss des Kristallfeldes auf energetische Lage der 3d-3d Übergänge

- **Schwach bei Linien**
- **Stark bei Banden**



Laserschema, Anregungs- und Emissionsspektrum von Al₂O₃:Cr³⁺ (Rubin)



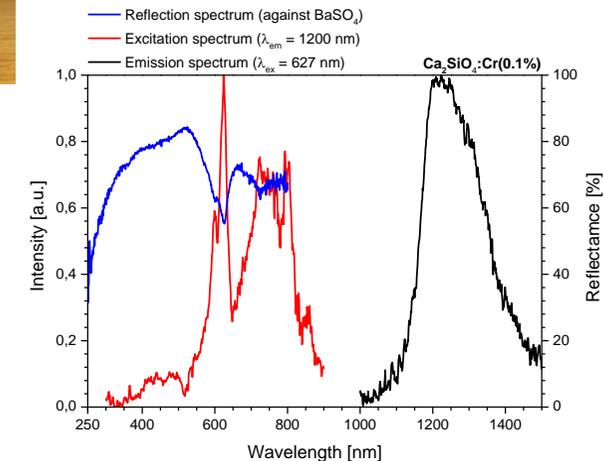
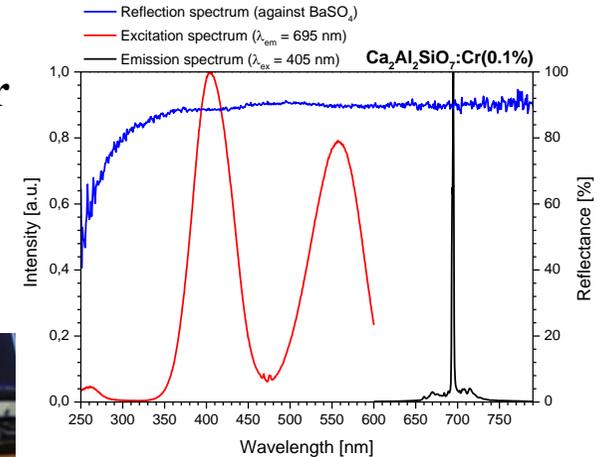
10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Chromgruppe

Optische Spektren mit Cr³⁺ dotierter Festkörperverbindungen (Oxide)

Optische Marker für anorganische „Phasen“ im Zementklinker

CaO-SiO ₂	CaO-Al ₂ O ₃	CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂
Ca ₃ SiO ₅	Ca ₃ Al ₂ O ₆	Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂
Ca ₂ SiO ₄	CaAl ₂ O ₄	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇
Ca ₃ Si ₂ O ₇	CaAl ₄ O ₇	CaAl ₂ SiO ₆
CaSiO ₃	CaAl ₁₂ O ₁₉	CaAl ₂ Si ₂ O ₈
CaSi ₂ O ₅	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Ca ₃ Al ₆ Si ₂ O ₁₆



Unterscheidung = f(Alkalität) durch Lumineszenz

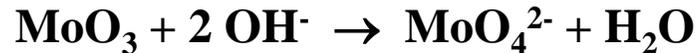
- Cr³⁺ Ca₂Al₂SiO₇ rot
- Cr⁴⁺ Ca₂SiO₄ NIR
- Cr⁶⁺ CaAl₂O₄ keine

10. Chemie der Übergangsmetalle

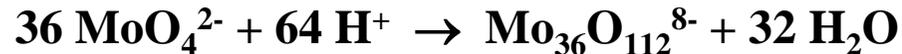
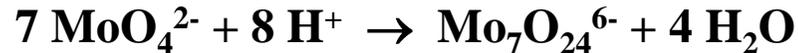
Die Chromgruppe

Eigenschaften und Reaktionen von Molybdän und Wolfram

- MoO_3 und WO_3 sind wasser- und säureunlöslich, in Alkalilaugen lösen sie sich dagegen:



- Bei pH 6 und darunter bilden sich Isopolyanionen:



- Isopolyanionen können Heteroatome aufnehmen:

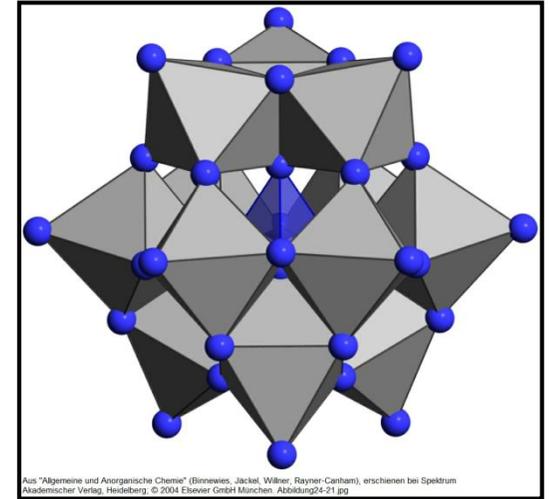
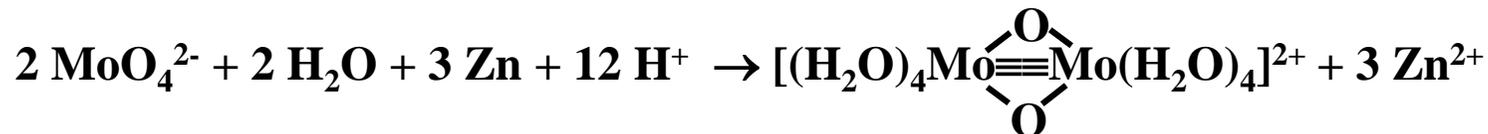


(gelb) \Rightarrow Phosphatnachweis

- Reduktion von Natriumpolywolframat mit H_2 liefert



- Reduktion von MoO_4^{2-} mit Zn/Hg \Rightarrow diamagnetischer, dinuklearer Mo^{3+} -Komplex:



10. Chemie der Übergangsmetalle

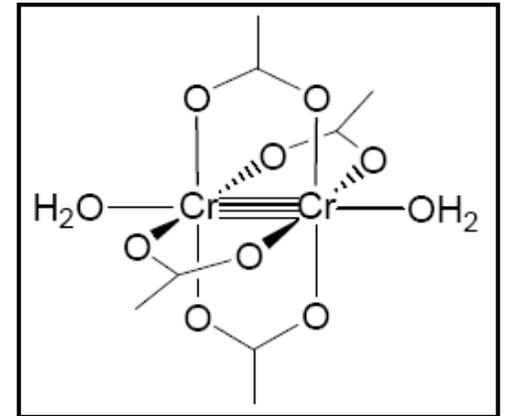
Die Chromgruppe

Metall-Metall-Bindungen

- **Chrom(II)-acetat enthält eine Cr-Cr-Vierfachbindung**

$$2 [\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+} + 4 \text{CH}_3\text{COO}^- \rightarrow [\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OOCCH}_3)_4] + 10 \text{H}_2\text{O}$$
- **Auch Molybdän(II)-acetat enthält eine Mo-Mo-Vierfachbindung**

$$2 [\text{Mo}(\text{CO})_6]^0 + 4 \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow [\text{Mo}_2(\mu\text{-OOCCH}_3)_4] + 12 \text{CO} + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$$



σ -Bindungen 0 Knotenebenen

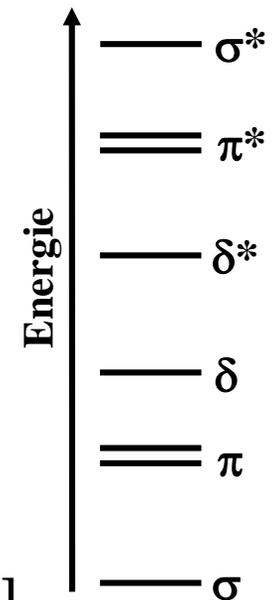
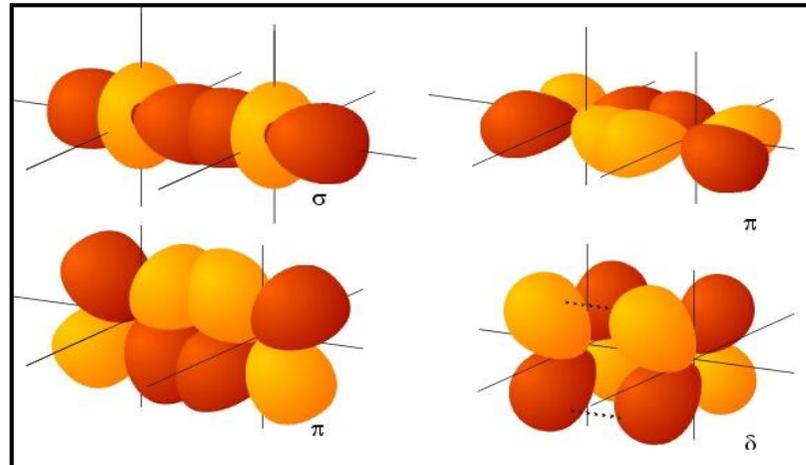
($s + s$, $p_z + p_z$, $d_z^2 + d_z^2$)

π -Bindungen 1 Knotenebene

($p_x + p_x$, $p_y + p_y$, $d_{xz} + d_{xz}$, $d_{yz} + d_{yz}$)

δ -Bindungen 2 Knotenebenen

($d_{xy} + d_{xy}$, $d_{x^2-y^2} + d_{x^2-y^2}$)



- **Cr(I) bildet auch Fünffachbindungen, z.B. in [Terphenyl-Cr≡Cr-Terphenyl]**

10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Chromgruppe

Biologische Aspekte

Chrom

- **Chrom(VI) wirkt karzinogen, da es OH-Gruppen der DNS oxidieren kann**
- **Chrom(III) reguliert zusammen mit Insulin und Glukagon den Blutzuckerspiegel**

Molybdän

- **Einziges Element der 2. Übergangsmetallreihe mit biologischer Bedeutung!**
- **Als Molybdat MoO_4^{2-} löslich und daher im Meerwasser verfügbar**
- **Biochemisch relevante Oxidationsstufen: IV, V, VI \Rightarrow Elektronentransferreaktionen**
- **Koordination durch O-, S- und N-Liganden**
- **Enzyme: Nitrogenasen, Nitratreduktasen, Aldehydoxidasen uvm.**

Wolfram

- **Einziges Element der 3. Übergangsmetallreihe mit biologischer Bedeutung!**
- **Metalloenzyme in hyperthermalen Archaeobakterien sind bis zu 110 °C stabil, da eine starke Metall-Ligand-Wechselwirkung die Enzyme stabilisiert**

10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Mangangruppe

7. Nebengruppe bzw. Gruppe 7 \Rightarrow 7 Valenzelektronen

Mangan [Ar]3d⁵4s²

Technetium [Kr]4d⁵5s²

Rhenium [Xe]4f¹⁴5d⁵6s²

• Mangan ist nach Eisen das häufigste Schwermetall in der Erdkruste

• $^{99}\text{Tc}^* \rightarrow ^{99}\text{Tc} + \gamma: \tau_{1/2} = 6 \text{ h}$ $^{99}\text{Tc} \rightarrow ^{99}\text{Ru} + \beta^-: \tau_{1/2} = 2,1 \cdot 10^{-5} \text{ a}$

Eigenschaften der Elemente

Element	Dichte [g/cm ³]	T _m [°C]	T _b [°C]	Oxidationsstufen	r(M ⁷⁺) [pm]
Mn	7,44	1247	2030	+II, +III, +IV, +VI, +VII	46
Tc	11,49	2250	4700	+IV, +V, +VII	56
Re	21,03	3180	5870	+IV, + V, + VI, +VII	53

Legierungen

Ferromangan Mn(> 70%) + Fe + C

Silicomangan Mn(65%) + Si(15-20%) + C

Manganin Cu(84%), Cu(12%), Ni(4%)

Manganstahl Fe + Mn(10-18%)

Präzisionswiderstände

Eisenbahnschienen, Panzerplatten

10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Mangangruppe

Vorkommen

Mangan (gr.: manganizein)

reinigen: entfärbt eisenhaltiges Glas



Pyrolusit (Braunstein)

Manganit

Hausmannit

Rhodonit



Tchnetium (gr.: technetos)

künstlich

In Spuren in Uranerzen

Rhenium (Rheinland)

Heimat der Entdeckerin Ida Tacke

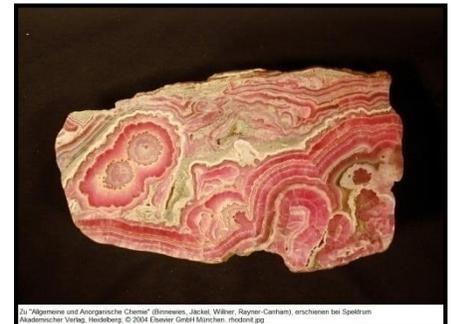
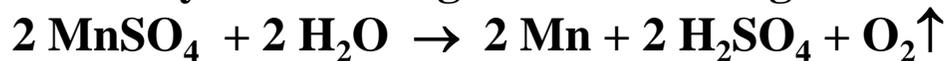
Begleiter in Molybdänerzen (MoS_2)

Darstellung von Mangan

1. Aus Manganerzen mit Silicomangan



2. Elektrolyse von Mangansulfat-Lösungen



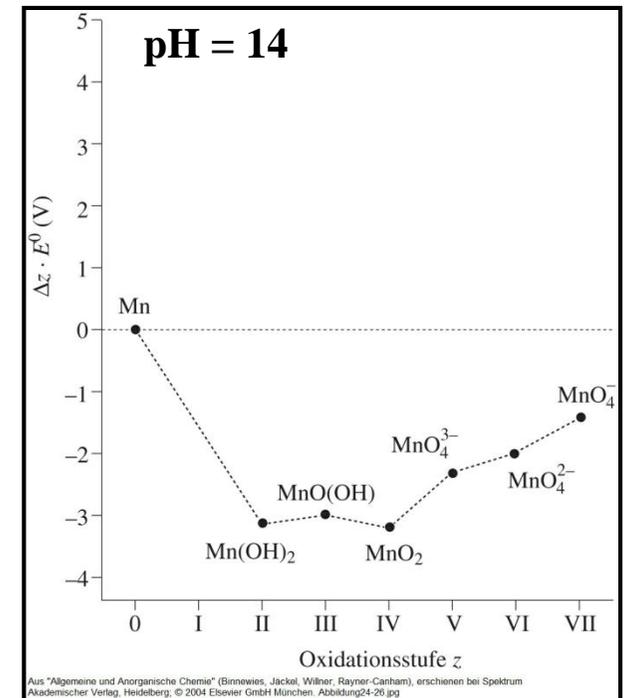
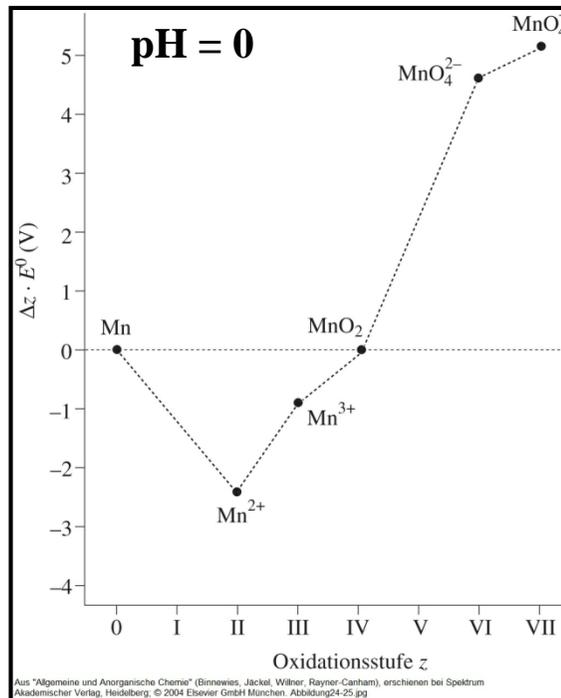
10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Mangangruppe

Oxidationsstufen von Mangan

- Mangan ist recht unedel: $\text{Mn} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2 e^- \quad E^\circ = -1,19 \text{ V}$
- In saurer Lösung ist Mn^{2+} die stabilste Oxidationsstufe
- In alkalischer Lösung ist Mn^{4+} die stabilste Spezies, aber auch Mn^{2+} und Mn^{3+} besitzen eine beträchtliche Stabilität

Frost-Diagramm
für Mangan in
saurer (rechts)
bzw. in alkalischer
(links) Lösung



10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Mangangruppe

Oxidationsstufe +II ([Ar]3d⁵)

- **Mn²⁺ ist im Vergleich zu anderen zweiwertigen ÜM-Ionen recht stabil und in saurer Lösung kein Reduktionsmittel: E⁰ [V] bei pH 0**
$$\text{Mn}^{2+} (\text{d}^5) \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+} (\text{d}^4) + \text{e}^- \quad 1,5$$
$$\text{Fe}^{2+} (\text{d}^6) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} (\text{d}^5) + \text{e}^- \quad 0,75$$
$$\text{Cr}^{2+} (\text{d}^4) \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} (\text{d}^3) + \text{e}^- \quad -0,41$$
- **Mangan(II)-salze und -lösungen sind nur schwach gefärbt, da Absorption im sichtbaren Spektralbereich nur durch spinverbotene 3d-3d-Übergänge (d⁵, high-spin) möglich ist**

MnSO ₄ ·7H ₂ O	Mangan(II)-sulfat-Heptahydrat	rosa
MnCl ₂ ·4H ₂ O	Mangan(II)-chlorid-Tetrahydrat	rosa
[Mn(H ₂ O) ₆] ²⁺	Hexaaquamangan(II)-Ion	blass rosa
- **Stark gefärbte low-spin Komplexe bilden sich nur mit sehr starken Liganden**
[Mn(CN)₆]⁴⁻
[Mn(CN)₅(NO)]³⁻

10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Mangangruppe

Oxidationsstufe +III ([Ar]3d⁴)

- Auflösen von Braunit Mn_2O_3 in konz. H_2SO_4



liefert eine Lösung des granatroten Hexaaquamangan(III)-Ions

- Mangan(III)-Ionen neigen zur Disproportionierung

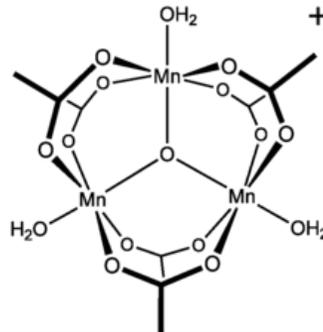


wenn kein Reduktionsmittel zugegen ist

- Das stabile, dunkelrote Mangan(III)-acetat entsteht bei der Einwirkung von Permanganat auf Mangan(II)-acetat in Eisessig:



(HOAc = $\text{CH}_3\text{-COOH}$)



10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Mangangruppe

Oxidationsstufe +IV ([Ar]3d³)

Mn⁴⁺-Komplexe sind Bleichaktivatoren (→ Cellulose 14 (2007) 385)

MnO₂·H₂O = MnO(OH)₂ ist in saurer Lösung ein starkes Oxidationsmittel

pH = 0

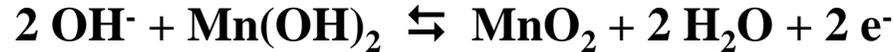


$$E^\circ = +1,28 \text{ V}$$

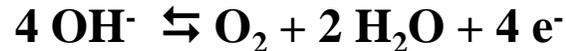


⇒ Labordarstellung von Chlor

pH = 14

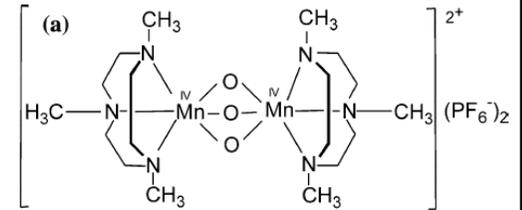


$$E^\circ = -0,05 \text{ V}$$



$$E^\circ = +0,40 \text{ V}$$

⇒ O₂ oxidiert Mangan(II)-hydroxid zu MnO₂·H₂O



Oxidationsstufe +VII ([Ar]3d⁰)

Das violette Permanganat-Ion MnO₄⁻ ist in saurer Lösung ein sehr starkes Oxidationsmittel

pH = 0



$$E^\circ = +1,51 \text{ V}$$

pH = 5

$$E^\circ = +1,04 \text{ V}$$

pH = 7

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E^\circ = +0,85 \text{ V}$$

Permanganat lässt sich durch Oxidation von Mn²⁺ mit PbO₂ im sauren Medium darstellen



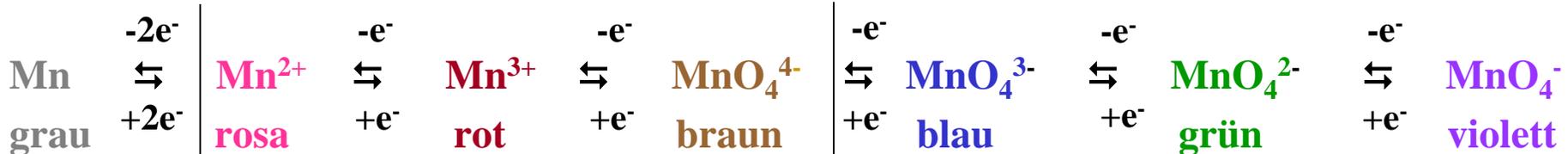
10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Mangangruppe

Oxidationsstufe +VII ([Ar]3d⁰)

- Permanganat lässt sich mit Schwefelsäure zum Manganheptoxid Mn_2O_7 entwässern:
 $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{Mn}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- Mn_2O_7 ist sehr stark oxidierend: $2 \text{Mn}_2\text{O}_7 \rightarrow 4 \text{MnO}_2 + 3 \text{O}_2$ „Blitze unter Wasser“

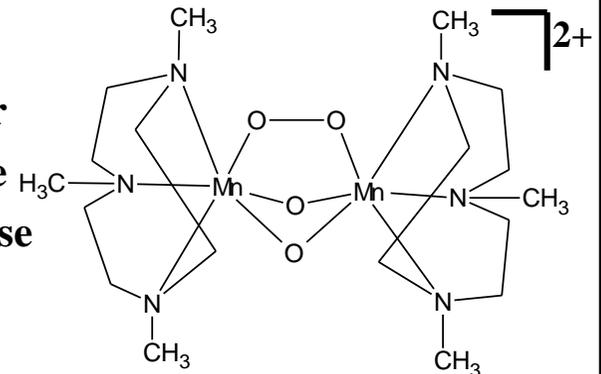
Redoxchemie und Farben des Mangans



Redoxenzyme und Photosystem II

⇒ Mangankomplexe

Modellkomplex für die Mn-Spezies, die in der Photosynthese O_2 abspaltet



10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Mangangruppe

Rheniumverbindungen

Oxide und Oxychloride

- Re_2O_7 , ReO_3 , Re_2O_5 , ReO_2 , ...
- ReOCl_4 , ReOCl_3

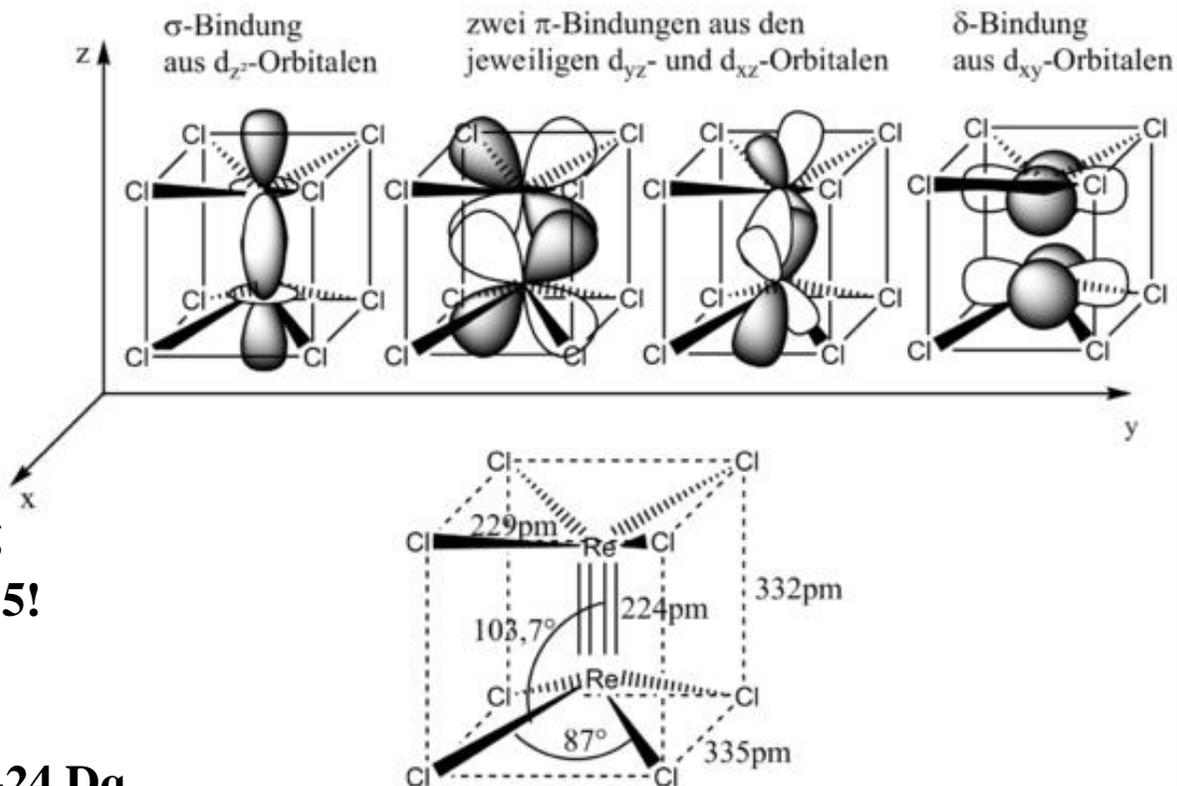
Halogenide

- ReCl_6 , ReCl_5 , ReCl_4 , ReCl_3
- $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ mit Vierfachbindung
- $\text{Cp}_2\text{Re}^{\text{I}}_2$ mit Bindungsordnung 4-5!

Re(I)-Komplexe

- $[\text{Xe}]4f^{14}5d^6$ l.s. \rightarrow Hohe KFSE: $-24 Dq_0$
- $[\text{Re}(\text{phenanthroimidazol})(\text{CO})_3\text{Br}]$ für OLEDs?

Lit.: Optical Materials 47 (2015) 173



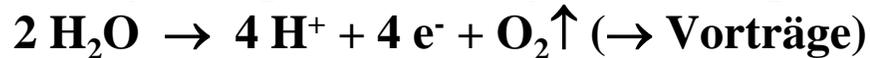
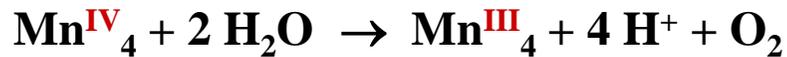
10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Mangangruppe

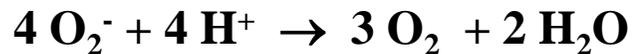
Biologische Aspekte

Mangan

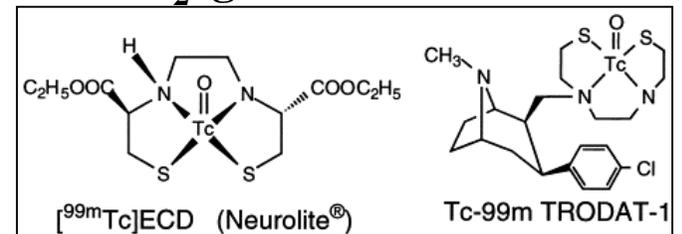
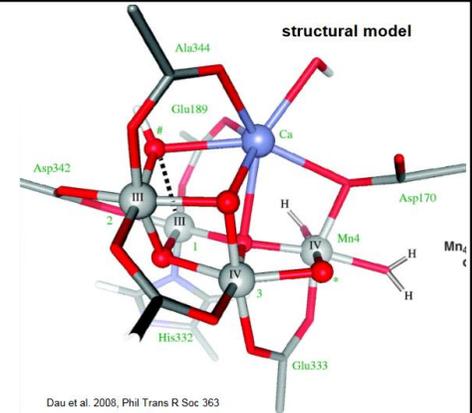
- Mangan ist das Schlüsselement in der Lichtreaktion der Photoynthese → O₂-entwickelnder Cluster in der Wasserspaltung



- Arginase: Stickstoffhaltige Metabolite → Harnstoffsynthese H₂N-CO-NH₂
- Superoxiddismutase (SOD): Zersetzung des Superoxidradikals O₂⁻ gemäß:



Mn^{2+/3+} ist neben Zn²⁺, Cu^{+/2+}, Fe^{2+/3+} und Se ein Cofaktor für antioxidativ wirkende Enzyme



Technetium und Rhenium haben keine biologische Relevanz, es werden aber ^{99m}Tc-Komplexe als β-Strahler in der „Single Photon Emission Computer Tomographie (SPECT)“ verwendet

10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Eisengruppe

8. Nebengruppe bzw. Gruppe 8, 9 und 10 \Rightarrow 8, 9 bzw. 10 Valenzelektronen

Eisen	Cobalt	Nickel	\Rightarrow Eisengruppe	<i>unedel</i>
Ruthenium	Rhodium	Palladium	\Rightarrow leichte Platinmetalle	<i>edel</i>
Osmium	Iridium	Platin	\Rightarrow schwere Platinmetalle	<i>edel</i>

- Eisen, Cobalt und Nickel besitzen ähnliche Dichten, Siedepunkte und Schmelzpunkte und sind ferromagnetisch
- Osmium (22,59 g/cm³) und Iridium (22,56 g/cm³) stellen die dichtesten Elemente dar!

Eigenschaften der Elemente der Eisengruppe

Element	Eisen	Cobalt	Nickel
Dichte [g/cm ³]	7,87	8,90	8,90
T _m [°C]	1536	1499	1455
T _b [°C]	2860	2900	2880
Oxidationsstufen	+II, +III	+II, +III	+II, +III
r(M ²⁺) [pm]	78(h.s.), 61(l.s.)	74(h.s.), 65(l.s.)	69
r(M ³⁺) [pm]	64(h.s.), 55(l.s.)	61(h.s.), 54(l.s.)	60(h.s.), 56(l.s.)

10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Eisengruppe

Vorkommen

Eisen (lat.: ferrum)

Gotische Bezeichnung: isarn



Magneteisenstein

Roteisenstein

Brauneisenstein

Spateisenstein

Pyrit



Foto: Stefan Glösekötter

Cobalt (Kobold)

Berggeist



Cobaltkies

Cobaltglanz

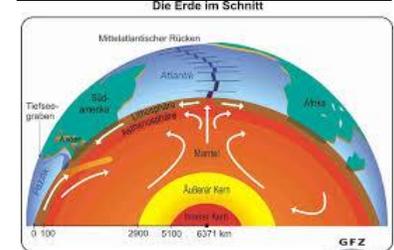
Nickel (Nickel)

Berggeist



Eisennickelkies

Rotnickelkies

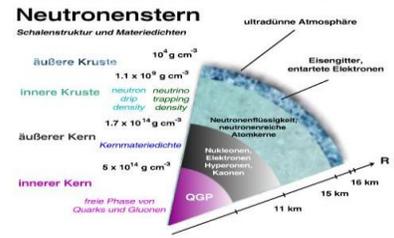


Darstellung

Eisen und Stahl → Vorträge

Cobalt → Röstreduktion → CoO → CoSO_4 → Elektrolyse → Co

Nickel → Röstreduktion → NiO → NiSO_4 → Elektrolyse → $\text{Ni} + 4 \text{CO} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CO})_4(\text{g})$



10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Eisengruppe

Der Hochofenprozess

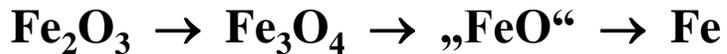
„Kontinuierlicher Prozess“

Je 1000 – 1500 t Eisen und Schlacke pro Tag

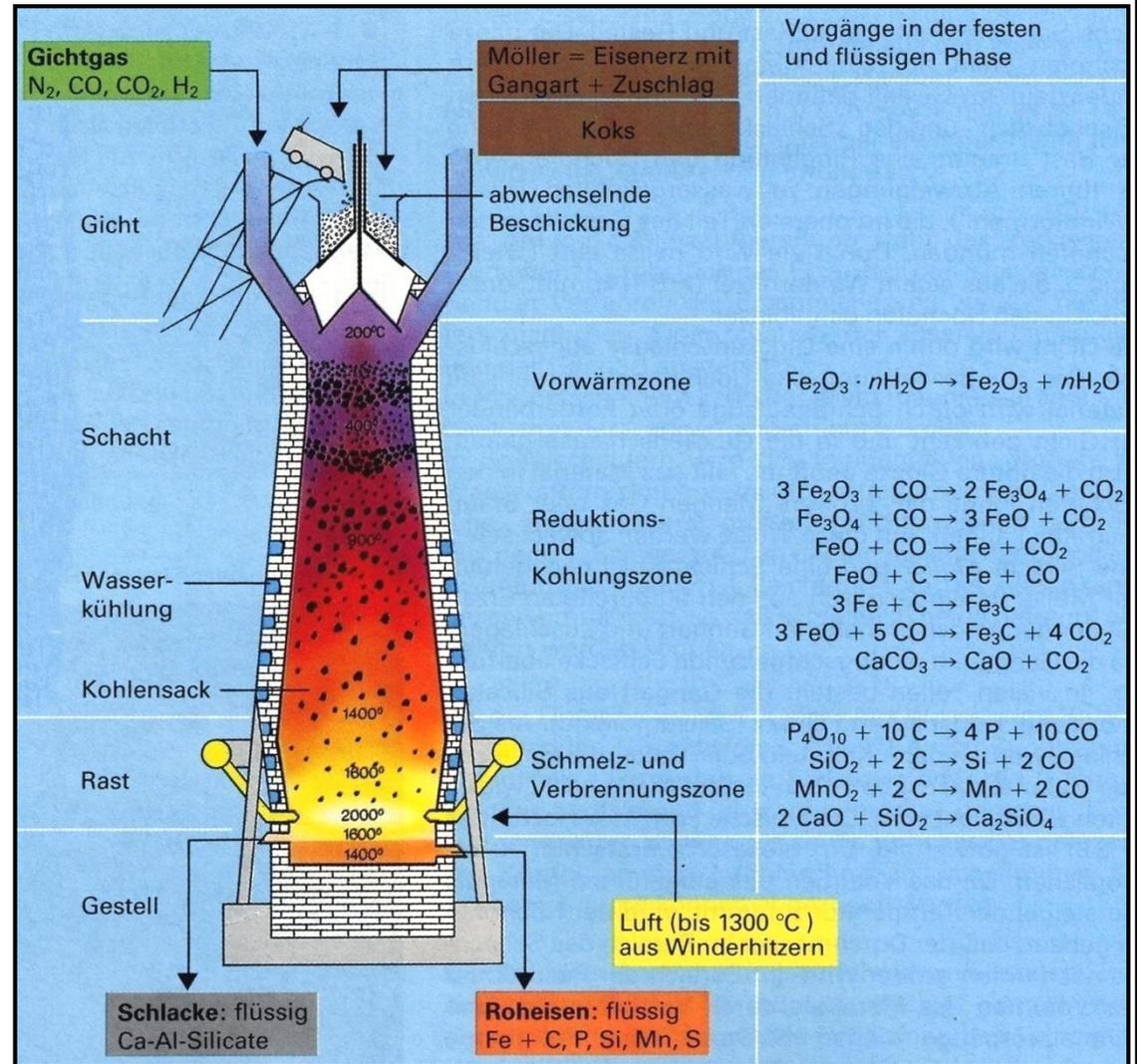
Eisen: Fe + C, P, Si, Mn, S

Schlacke: Ca-Al-Silikate

Reduktion mit CO



Boudouard-Gleichgewicht



10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Eisengruppe

Nichtstöchiometrische Verbindungen

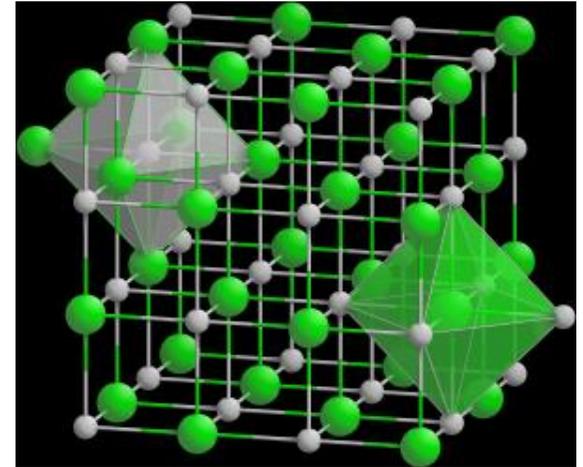
Eisen(II)-oxid liegt nicht als FeO sondern als Fe_xO ($x = 0,833 < 0,957$) vor

Ursache

FeO kristallisiert in der kubischen NaCl Struktur, wobei ein Teil der Fe-Ionen dreiwertig vorliegen

⇒ Ladungskompensation

1. durch Kationenfehlstellen (Schottky-Defekte)
2. durch zusätzliche Oxidionen auf Zwischengitterplätzen (Frenkel-Defekte)



Metalle mit der Neigung zu einem Valenzwechsel bilden nichtstöchiometrische Verbindungen

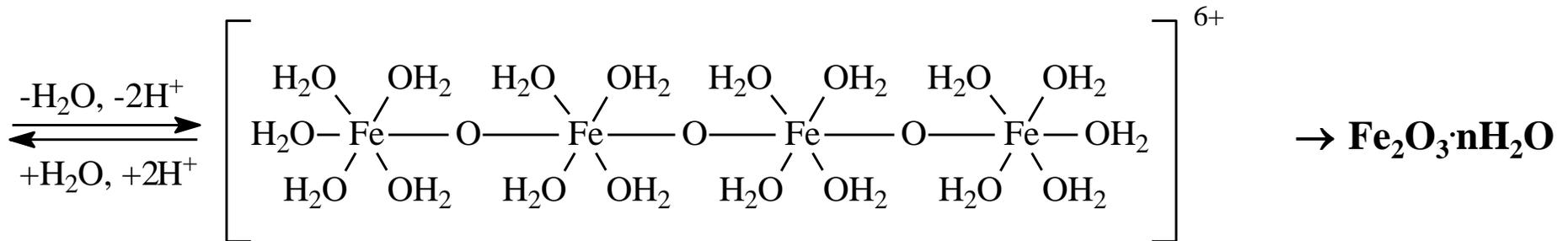
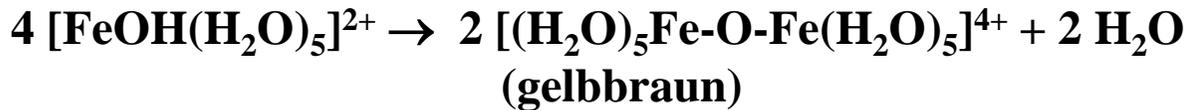
- MnO Mn_xO ($x = 0,848 < 1,000$)
- CoO Co_xO ($x = 0,988 < 1,000$)
- NiO Ni_xO ($x = 0,999 < 1,000$)
- Ce_2O_3 CeO_x ($x = 1,50 < 1,52$)
- TiO_2 TiO_x ($x = 1,998 < 2,000$)

10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Eisengruppe

Eisen(II)- und Eisen(III)-Verbindungen

Säure-Base Chemie



Eisen(II)-hydroxid



rotbraun

$$K_L = c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) = 2 \cdot 10^{-15} \text{ mol}^3/\text{l}^3$$

Eisen(III)-hydroxid



$$K_L = c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-) = 5 \cdot 10^{-38} \text{ mol}^4/\text{l}^4$$

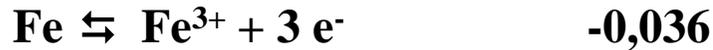
10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Eisengruppe

Eisen(II)- und Eisen(III)-Verbindungen

Redoxchemie

Redoxreaktion E^0 [V] für pH = 0



⇒ hängt sehr stark vom pH-Wert ab, da im neutralen bzw. alkalischen Bereich die Hydroxide unlöslich sind

Unter Berücksichtigung der Löslichkeitsprodukte für $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und $\text{Fe}(\text{OH})_2$ kann mit der Nernstschen Gleichung das Redoxpotential berechnet werden:

$$E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) + 0,059/n \cdot \lg(c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+}))$$

$$\Rightarrow E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = +0,77 \text{ V} + 0,059 \cdot \lg(5 \cdot 10^{-38}/2 \cdot 10^{-15}) \text{ V} = -0,56 \text{ V} \quad \text{für } c(\text{OH}^-) = 1 \text{ mol/l (pH 14)}$$

Aufgrund der erheblichen Unterschiede in den Löslichkeitsprodukten von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und $\text{Fe}(\text{OH})_2$ wird das System $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ im basischen Milieu zu einem starken Reduktionsmittel!

10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Eisengruppe

Eisen(II)- und Eisen(III)-Verbindungen

Komplexchemie

- Meist oktaedrisch und meist high-spin außer mit CN^- -, phen- bzw. bipy-Liganden
- Stabilität der Oxidationsstufen hängt von den elektron, Eigenschaften der Liganden ab
 - $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \quad E^0 = +0,36 \text{ V} \quad \text{l.s.} \quad \text{Negative Ladung!}$
 - $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + e^- \quad E^0 = +0,77 \text{ V} \quad \text{h.s.}$
 - $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+} + e^- \quad E^0 = +0,96 \text{ V} \quad \text{l.s.}$
 - $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+} + e^- \quad E^0 = +1,12 \text{ V} \quad \text{l.s.} \quad \text{für pH} = 0$
- Fe(III)-Ionen \Rightarrow große Affinität zu Sauerstoff-Donor Liganden
 $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_3]^{6-}$, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$
Fe(II)-Ionen \Rightarrow große Affinität zu Stickstoff-Donor Liganden
 $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}$
- $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ Kalium-hexacyanoferrat(II) gelbes Blutlaugensalz
 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ Kalium-hexacyanoferrat(III) rotes Blutlaugensalz
Name: Früher durch Erhitzen von Blut (Fe-, C- und N-haltig) mit K_2CO_3 und Auslaugen der dabei erhaltenen Schmelze mit Wasser

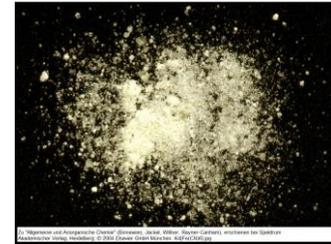
10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Eisengruppe

Eisen(II)- und Eisen(III)-Verbindungen

Nachweisreaktionen

- Fe^{3+} + gelbes Blutlaugensalz $\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ → **Berliner Blau**
 Fe^{2+} + rotes Blutlaugensalz $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ → **Berliner Blau**

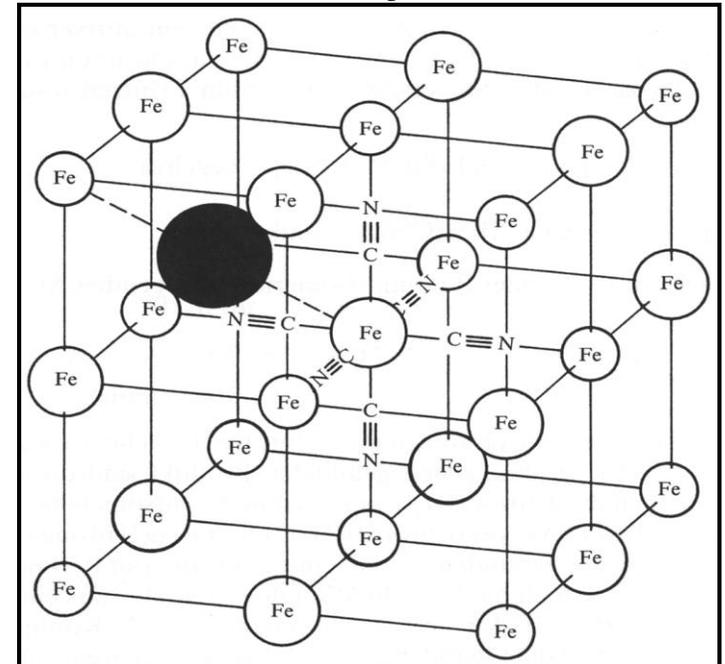


Berliner Blau = $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$

⇒ Charge-Transfer-Komplex (Intervalenzbande)

- $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{SCN}^- \rightarrow$ **blutrote Komplexe**
→ $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$
→ $[\text{Fe}(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$
→ $[\text{Fe}(\text{SCN})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0 \rightarrow \text{Fe}(\text{SCN})_3 \downarrow + 3 \text{H}_2\text{O}$
- $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{NO} \rightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
(Ringprobe)
 NO, NO^+ oder NO^- ?

Strukturmotiv $(\text{NC})_5\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Fe}(\text{NC})_5$



10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Eisengruppe

Ferrite

Magnetokeramische Materialien

⇒ Binäre und ternäre Eisenoxide



Weichferrite

- Werden durch ein äußeres Magnetfeld schnell und effizient magnetisiert
- Magnete in Schreib- und Leseköpfen von Audio-, Videorekorder, Festplatten, etc.
- Elektrisch isolierende, ferrimagnetische Verbindungen mit geringer Sättigungsmagnetisierung bei gleichzeitig geringer Kristallanisotropie
- MFe_2O_4 (Spinelle) mit $M = Zn^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mg^{2+}$
- Typische Zusammensetzung: Fe-Mn-Zn-Oxid mit 70% Fe, 25% Mn und 5% Zn

Hartferrite

- Behalten nach ihrer Magnetisierung ihre magnetischen Eigenschaften konstant bei
- Permanentmagnete in Elektromotoren, Lautsprechern, Generatoren, etc.
- $MFe_{12}O_{19}$ mit $M = Sr^{2+}, Ba^{2+}$

10. Chemie der Übergangsmetalle

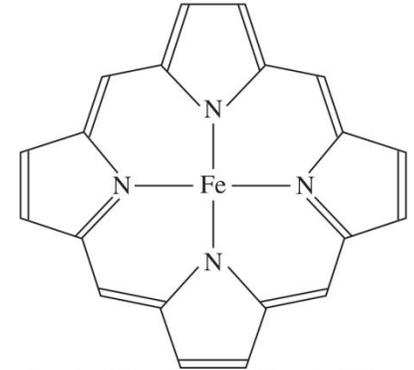
Die Eisengruppe

Bioanorganische Chemie des Eisens

Eisen ist am Sauerstofftransport und an vielen Elektronentransferreaktionen beteiligt

Häm-Proteine (Eisen-Porphyrin-Komplexe)

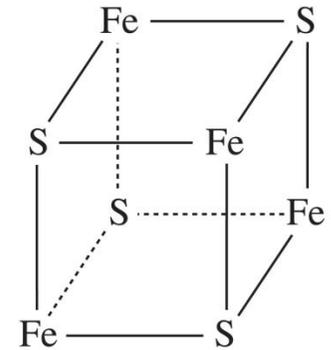
		<u>E^0 [V]</u>
• Hämoglobin	O_2 -Transport	0,17
• Myoglobin	O_2 -Speicherung	0,05
• Cytochrome (a,b,c)	Elektronentransfer	0,04 – 0,40
• Oxygenasen	Oxygenierungen	
• Oxidasen	O_2 -Reduktion zu O_2^- , O_2^{2-} , O^{2-}	
• Peroxidasen	Oxidation mit H_2O_2	
• Katalasen	H_2O_2 -Disproportionierung zu H_2O und O_2	



Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Wilner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, © 2004 Elsevier GmbH München, Abbildung24-31.jpg

Nicht-Häm-Proteine (Eisen-Schwefel-Cluster)

		<u>E^0 [V]</u>
• Rubridoxine	Elektronentransfer	-0,06
• Ferredoxine	Elektronentransfer	-0,42
• Nitrogenasen	N_2 -Reduktion zu NH_3	
• Transferrine	Eisentransport	
• Ferritine	Eisenspeicherung	



Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Wilner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, © 2004 Elsevier GmbH München, Abbildung24-32.jpg

10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Eisengruppe

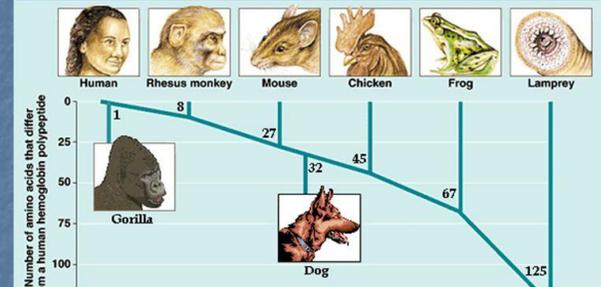
Bioanorganische Chemie des Eisens

Der erwachsene Mensch enthält ca. 4 g Fe, wobei davon 75% in den Erythrozyten im Hämoglobin (mit 287 AS) gebunden sind

Sauerstofftransportkette → Atmungskette

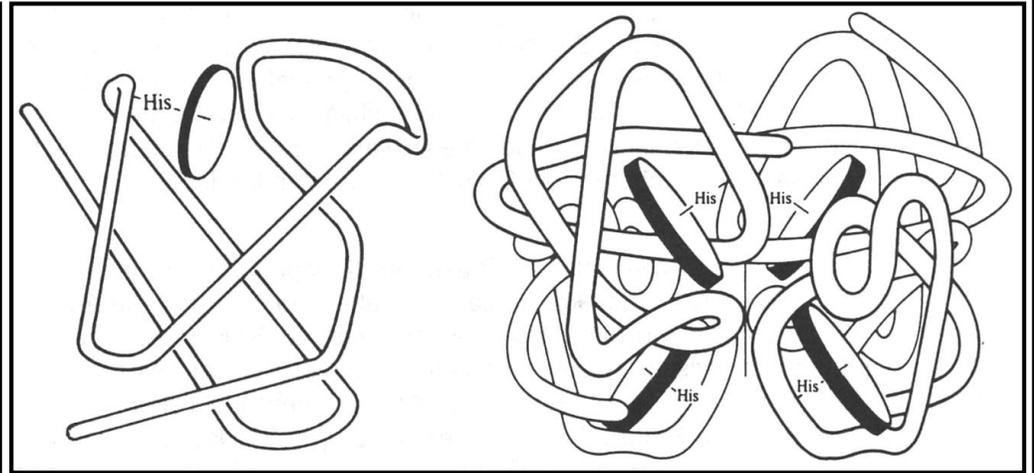
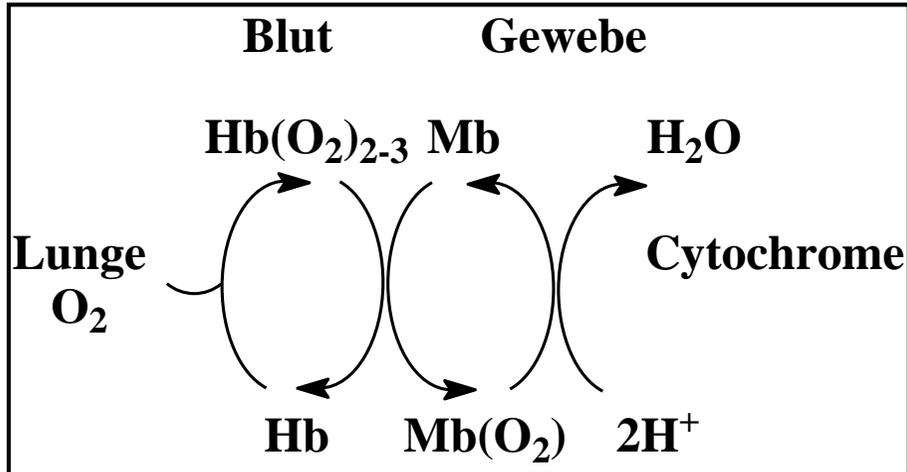
Molecular biology

This graph shows how many of the 287 amino acids in human hemoglobin differ when compared to the hemoglobin of other organisms.



The average mutation rate for a given gene in all creatures is about 1×10^{-6} mutations per gene per generation (or one mutation / gene / million generations on average).

Aufbau von Myoglobin (Mb) und Hämoglobin (Hb)



10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Eisengruppe

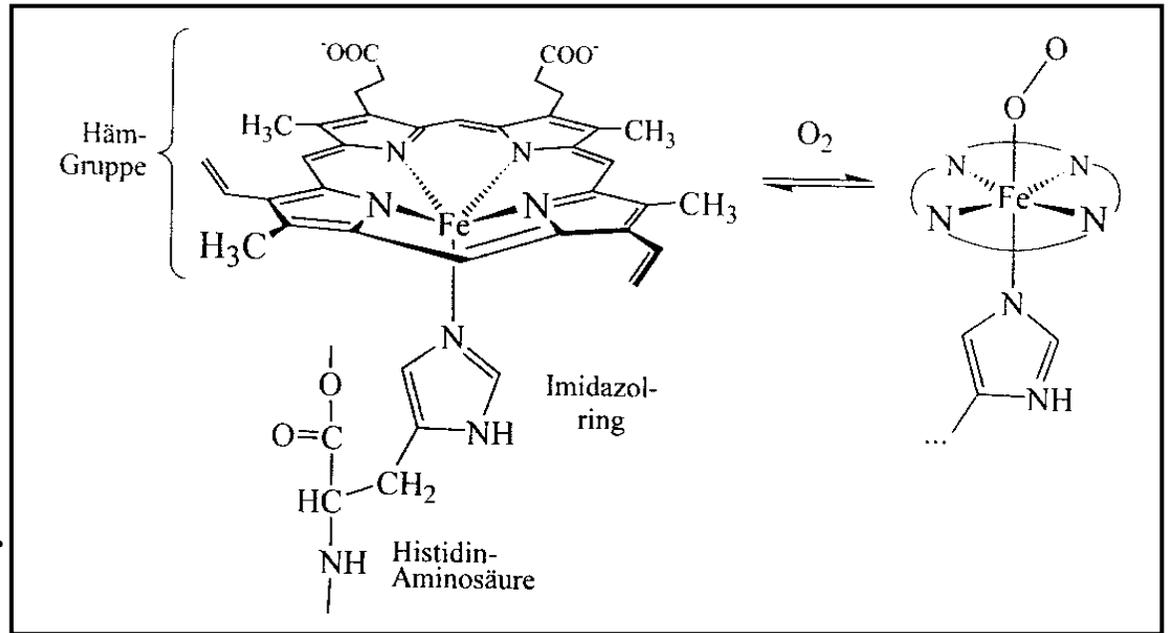
Funktion und Struktur des Häms

Oxyhämoglobin

Fe^{2+} , $[\text{Ar}]3d^6$ l.s., diamagnetisch
 $r = 75 \text{ pm} \Rightarrow$ in-plane Struktur

Desoxyhämoglobin

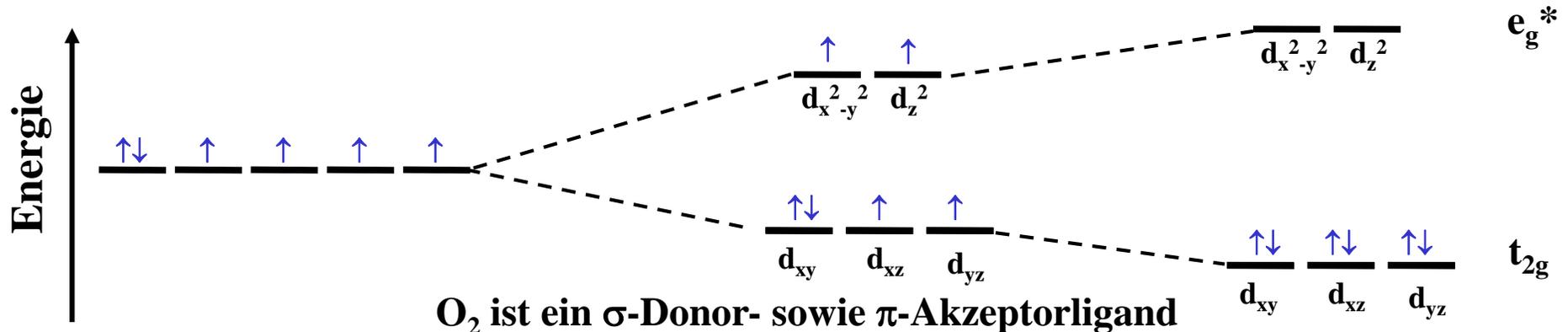
Fe^{2+} , $[\text{Ar}]3d^6$ h.s., paramagnetisch
 $r = 92 \text{ pm} \Rightarrow$ out-of-plane Struktur



Freies Fe^{2+}

Fe^{2+} in Desoxyhämoglobin

Fe^{2+} in Oxyhämoglobin



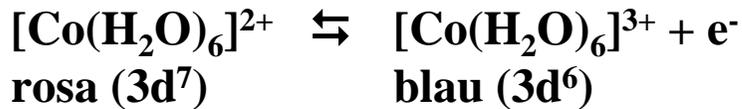
10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Eisengruppe

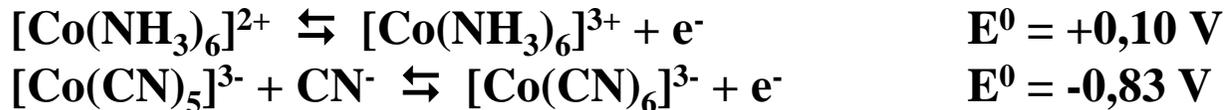
Cobalt(II)- und Cobalt(III)-Verbindungen

Redoxchemie

Redoxreaktion	E^0 [V] für pH = 0
$\text{Co} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2 e^-$	-0,28
$\text{Co} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 3 e^-$	+0,41
$\text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + e^-$	+1,82



- ⇒ anders als beim Eisen ist in Wasser beim Cobalt die zweiwertige Oxidationsstufe beständiger
- ⇒ Die Art der Liganden beeinflussen die Elektrodenpotentiale erheblich



- ⇒ Die hohen Ligandenfeldstabilisierungsenergien stabilisieren die Co(III)-Komplexe, und die meisten oktaedrischen Co(II)-Komplexe sind gemäß der Redoxpotentiale instabil gegenüber der Oxidation durch Luftsauerstoff

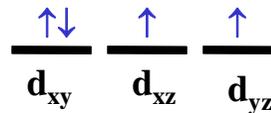
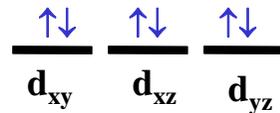
10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Eisengruppe

Cobalt(II)- und Cobalt(III)-Verbindungen

Komplexchemie

- Co^{3+} (isoelektronisch zu Fe^{2+}) bildet in der Regel oktaedrische low-spin Komplexe, da so eine hohe Ligandenfeldstabilisierungsenergien (LFSE) erzielt wird:



LFSE

$$-24 Dq_0 + 2 \text{ SPE}$$

$$-4 Dq_0$$

- Low-spin Co(III)-Komplexe sind kinetisch inert, da die antibindenden e_g^* -Orbitale unbesetzt sind
- Cobalt(III) bildet wie Chrom(III) eine große Anzahl stabiler Komplexe, die aufgrund der hohen kinetischen Stabilität leicht in geometrische und optische Isomere getrennt werden können

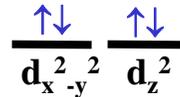
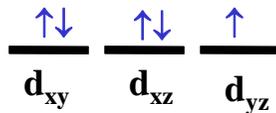
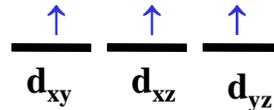
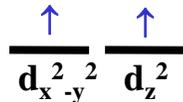
10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Eisengruppe

Cobalt(II)- und Cobalt(III)-Verbindungen

Komplexchemie

- Co^{2+} ($3d^7$) sind high-spin-Komplexe und oktaedrisch oder tetraedrisch aufgebaut



LFSE

$$-8 Dq_o$$

$$-8 Dq_t = -5,33 Dq_o$$

\Rightarrow recht geringe Differenz

- Tetraedrische Komplexe werden mit einzähnigen Liganden wie Cl^- , Br^- , SCN^- , OH^- gebildet
- Oktaedrische Co(II) -Komplexe sind im allgemeinen rosa bis rot, tetraedrische Co(II) -Komplexe blau
- $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 4 \text{Cl}^- \rightarrow [\text{CoCl}_4]^{2-} + 6 \text{H}_2\text{O}$
(rosa) (blau)

10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Eisengruppe

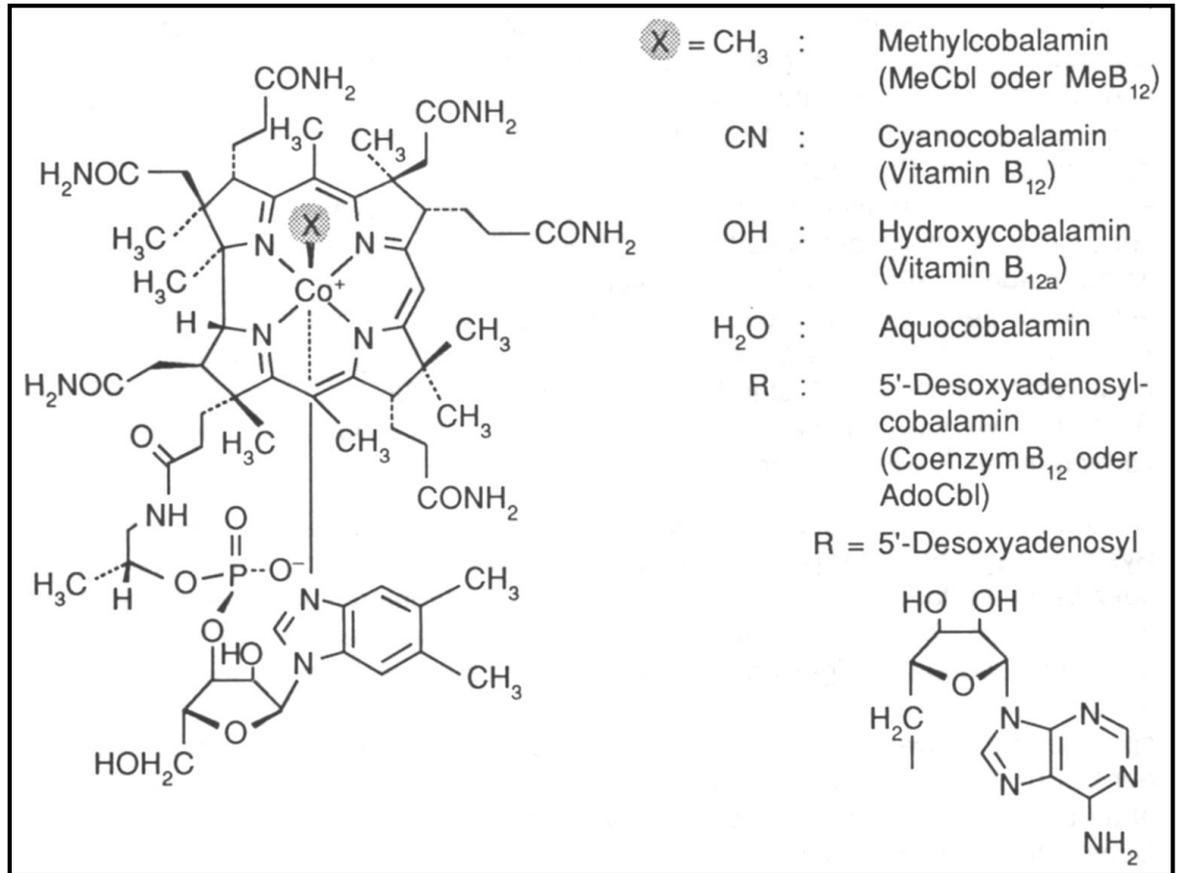
Bioanorganische Chemie des Cobalts

Der erwachsene Mensch enthält ca. 2,5 mg Cobalt, die vor allem im Cobalamin (Vitamin B₁₂) gebunden sind

Alkylcobalamine nehmen an Redoxreaktionen, Alkylierungen und Umlagerungen teil, An Einelektronen-Reduktionen und -Oxidationen können Co^{III}-, Co^{II}- und Co^I-Spezies teilnehmen

Methylierungen (auch von Hg²⁺):

$\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{HgCH}_3^+ \rightarrow \text{Hg}(\text{CH}_3)_2$
(Bildung von Methylquecksilber)



10. Chemie der Übergangsmetalle

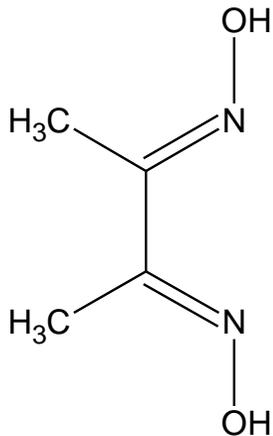
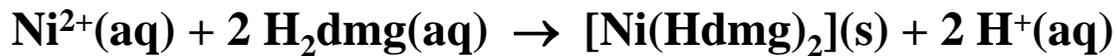
Die Eisengruppe

Nickel(II)-verbindungen

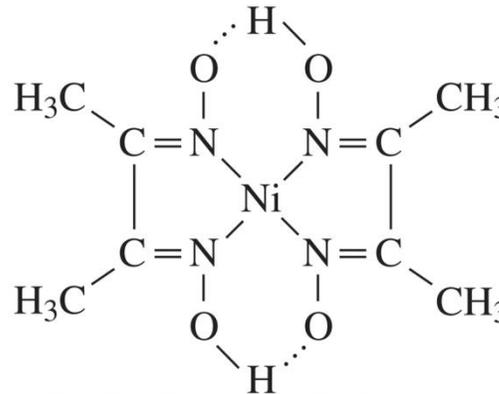
Hydrolyse



Komplexverbindungen



Dimethylglyoxim (H₂dmg)



Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Wölner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, © 2004 Elsevier GmbH München, Abbildung24-34b.jpg

Bis(dimethylglyoximato)nickel(II)

10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Eisengruppe

Nickel(II)-verbindungen

Absorptionsspektren (oktaedrische Komplexe)

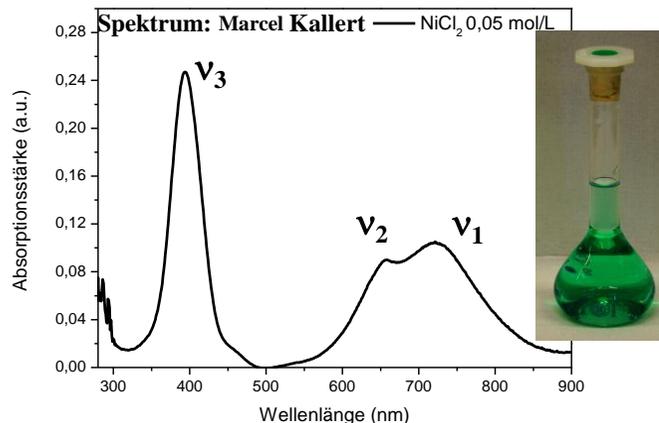
Konfiguration von Ni^{2+} $[\text{Ar}]3d^8$

Grundzustand $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$

Freies Ion $S = \Sigma s = 1, L = |\Sigma l| = 3$ (F) \rightarrow 3F

Komplex-Ion Spaltterme: $^3A_{2g}, ^3T_{2g}, ^3T_{1g}$

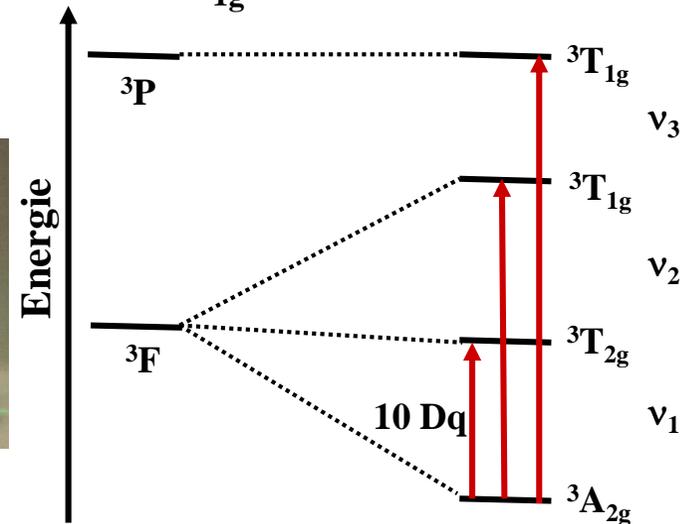
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$



1. angeregter Zustand $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow\downarrow$

$S = \Sigma s = 1, L = |\Sigma l| = 1$ (P) \rightarrow 3P

Spaltterm: $^3T_{1g}$



10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Eisengruppe

Nickel(II)-verbindungen

Typisch für Nickel(II) sind oktaedrische, quadratisch-planare sowie tetraedrische Komplexe

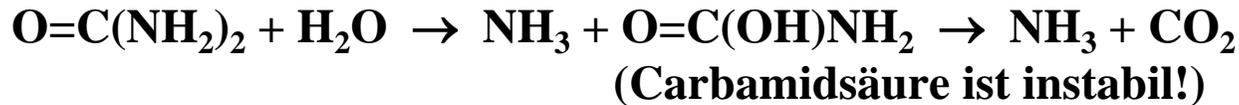
oktaedrisch	quadratisch-planar	tetraedrisch
<p>H₂O NH₃ Ethylendiamin</p>	<p>Starke Liganden, wie CN⁻ oder Liganden, z.B. Hdmg, die eine quadratisch-planare Anordnung erzwingen</p>	<p>Cl⁻ Br⁻ I⁻</p>
<p>Grün, blau bis violett Paramagnetisch</p>	<p>Gelb bis rot Diamagnetisch</p>	<p>Blau Paramagnetisch</p>
<p>Diagram showing the d-orbital configuration for an octahedral complex. The orbitals are split into two sets of three. The higher energy set consists of two orbitals, each with one electron (↑). The lower energy set consists of three orbitals, each with a pair of electrons (↑↓).</p>	<p>Diagram showing the d-orbital configuration for a square planar complex. The orbitals are split into two sets of two. The highest energy orbital has a pair of electrons (↑↓). The next level has one orbital with a pair of electrons (↑↓) and one orbital with a pair of electrons (↑↓). The lowest energy set consists of two orbitals, each with a pair of electrons (↑↓).</p>	<p>Diagram showing the d-orbital configuration for a tetrahedral complex. The orbitals are split into two sets of two. The higher energy set consists of two orbitals, each with a pair of electrons (↑↓). The lower energy set consists of two orbitals, each with one electron (↑).</p>

10. Chemie der Übergangsmetalle

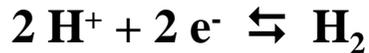
Die Eisengruppe

Bioanorganische Chemie des Nickels(II)

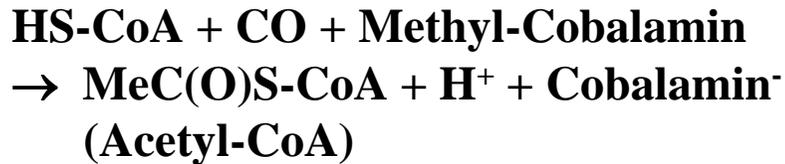
a) Ureasen: Katalysieren den Abbau von Harnstoff



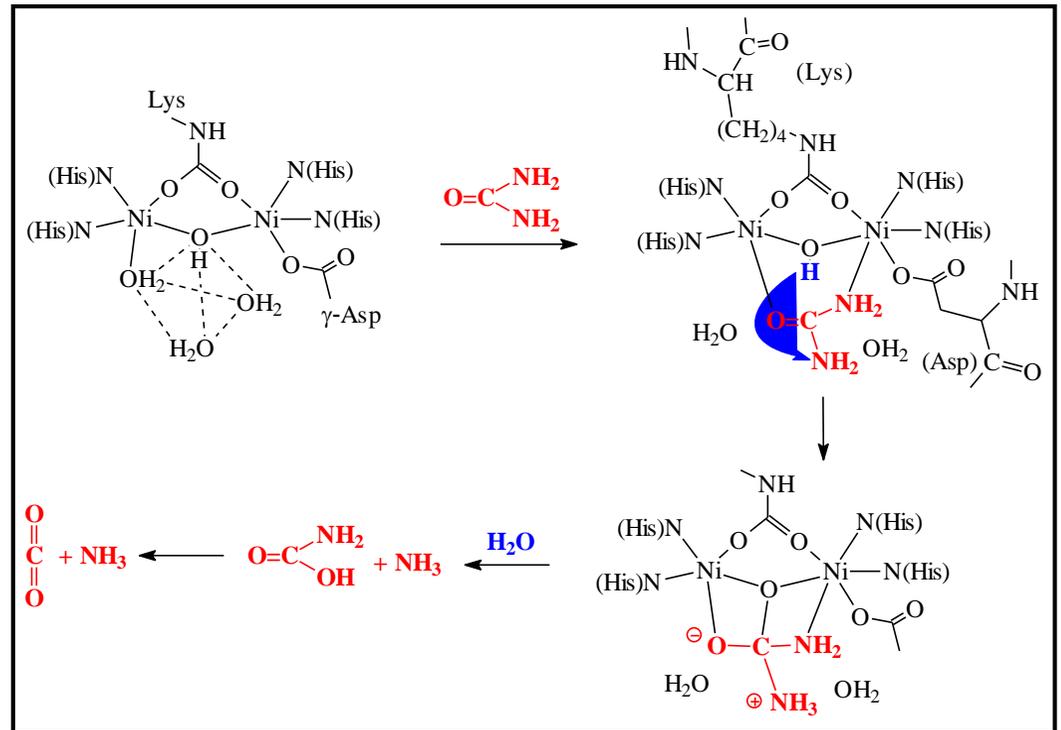
b) Hydrogenasen



c) Acetyl-CoA-Synthetasen



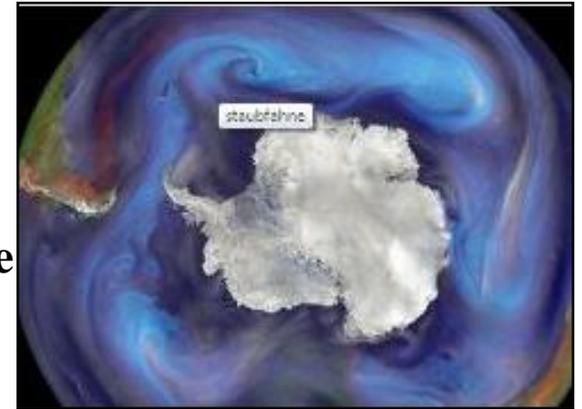
⇒ Acetyl-CoA = Edukt für
Acetylierungen in der Biochemie



10. Chemie der Übergangsmetalle

Die Eisen-Platingruppe: Zusammenfassung

- Fe, Co und Ni sind die einzigen Metalle, die bei Raumtemperatur noch ferromagnetisch sind (Gd: $T_c = 19\text{ °C}$)
- Alle drei Metalle bzw. die Verbindungen sind in der Biochemie, Maschinenbau und Elektrotechnik von großer Bedeutung
- Fe düngt das Phytoplankton und ist daher auch als CO_2 -Senke für das Erdklima von Bedeutung → Auslöser von Eiszeiten
- Die Edelmetalle Ru, Rh, Pd, Ir und Pt sowie ihre Oxide spielen eine große Rolle in der heterogenen Katalyse



Eisengruppe	Cobaltgruppe	Nickelgruppe
„FeO“ antiferromagnetisch Fe ₃ O ₄ ferrimagnetisch γ-Fe ₂ O ₃ ferromagnetisch α-Fe ₂ O ₃ antiferromagnetisch	CoO antiferromagnetisch Co ₃ O ₄ antiferromagnetisch Co ₂ O ₃ CoO ₂	NiO antiferromagnetisch Ni ₂ O ₃ NiO ₂
RuO ₂ RuO ₄	Rh ₂ O ₃ RhO ₂	PdO PdO ₂
OsO ₂ OsO ₄	Ir ₂ O ₃ IrO ₂	PtO PtO ₂

11. Chemie der Lanthanoiden

Vorkommen und Produktion

Ca. 200 Mineralien bekannt. Wirtschaftlich sind

- Allanit $(\text{Ce,Ca,Y})_2(\text{Al,Fe})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$
- Bastnäsit $(\text{La,Ce Ln})(\text{OH,F})\text{CO}_3$
- Euxenit $(\text{Y,Ca,Ce,U,Th})(\text{Nb,Ta,Ti})_2\text{O}_6$
- Fergusonit YNbO_4
- Kolbeckit $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Loparit $(\text{Ln,Na,Ca})_2(\text{Ti,Nb})_2\text{O}_6$
- Monazit $(\text{La,Ce,Th,Ln})\text{PO}_4$
- Xenotim $(\text{Y,Ln})\text{PO}_4$

Jährliche Produktion ~ 160.000 t

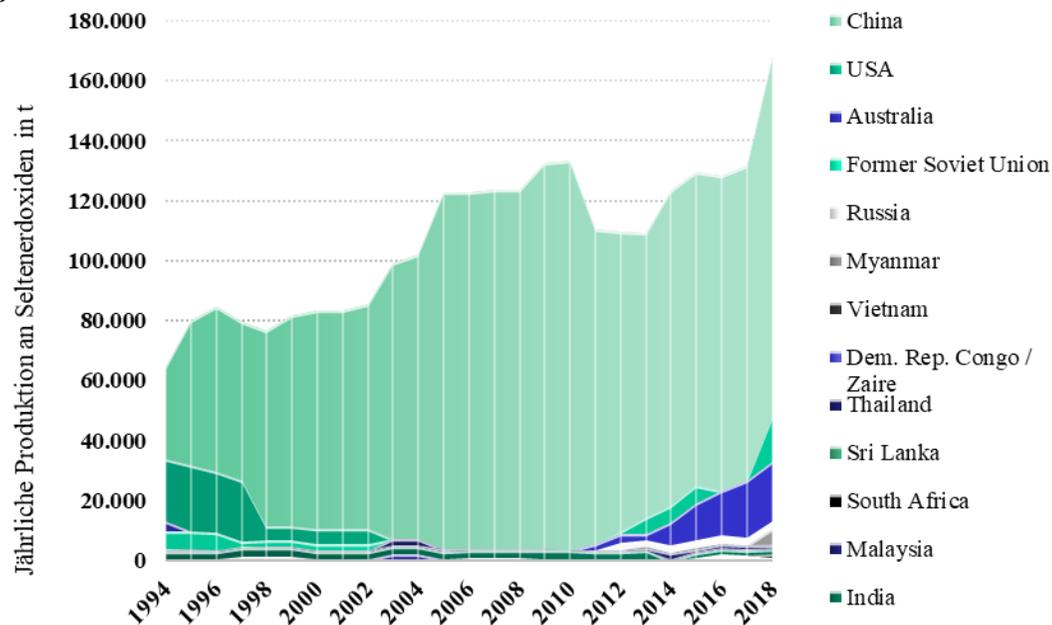
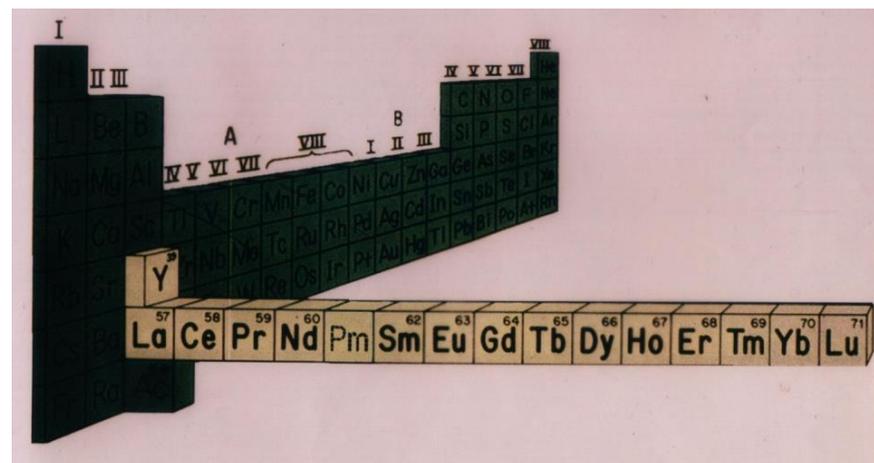
Reserven ~ 120.000.000 t

China dominiert SEE Weltmarkt!

Preise 2022:

Von 15 (Sm) bis 2500 (Tb) \$/kg Ln_2O_3

Lit.: R. Pöttgen, T. Jüstel, C. Strassert, Rare Earth Chemistry, DeGruyter 2020



11. Chemie der Lanthanoiden

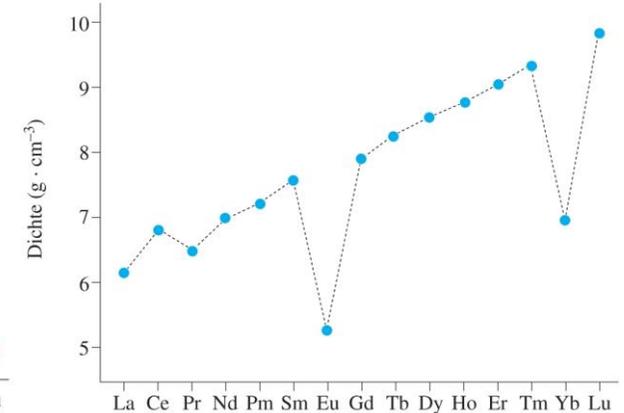
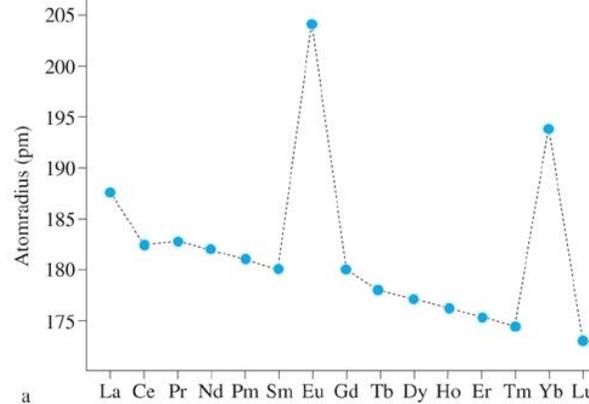
Physikalische Eigenschaften

- Die Elemente gehören wegen der hohen Dichte ($5\text{-}10\text{ g/cm}^3$) zu den Schwermetallen
- Atom- und Ionenradien nehmen in der Serie ab: Lanthanoidenkontraktion
- Dichte sowie Schmelz- und Siedepunkte nehmen mit ansteigender Ordnungszahl zu
- Metalle bzw. Legierungen sind ferromagnetisch:
 - Gd, Tb und Dy
 - $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ und $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$
 - SmCo_5 und $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$
- Eu und Yb zeigen starke Abweichungen der physik. Eigenschaften, da die Atome besonders groß sind

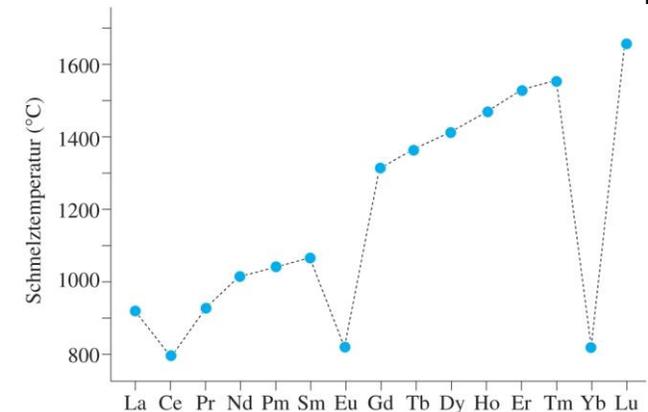
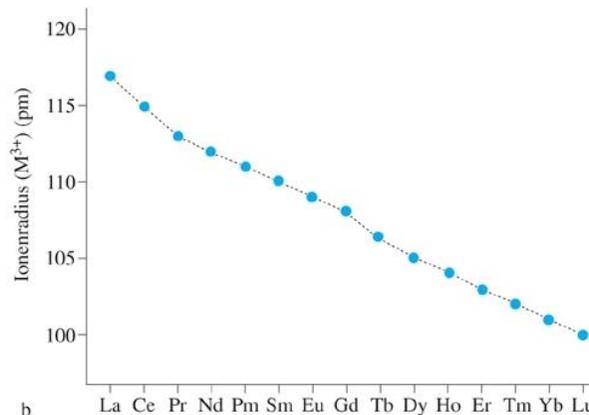
Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung25-03.jpg



Metalle der seltenen Erden
(Foto: Julia Exeler)



Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung25-04.jpg



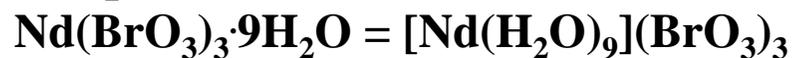
Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung25-05.jpg

11. Chemie der Lanthanoiden

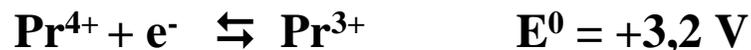
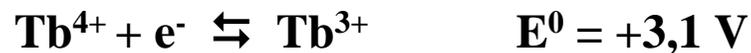
Chemische Eigenschaften

- Die Metalle sind starke Reduktionsmittel: Reagieren mit Luft und Wasser zu Hydroxiden
- Einige Legierungen sind die stärksten bekannten Magnetika
- Die Alkalität und die Koordinationszahl nimmt mit ansteigender OZ ab
- Stabile Oxidationsstufen sind +3, +2, +4, wobei schwach farbige Ionen beobachtet werden
- KFSE $\sim 0 \rightarrow$ Labile Komplexe \rightarrow Makrozyklische und Chelatliganden erforderlich

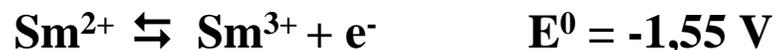
- Kationen bilden in Lösung Aqua-komplexe, die so ausfallen:



- Ce^{4+} , Tb^{4+} und Pr^{4+} sind (sehr) starke Oxidationsmittel



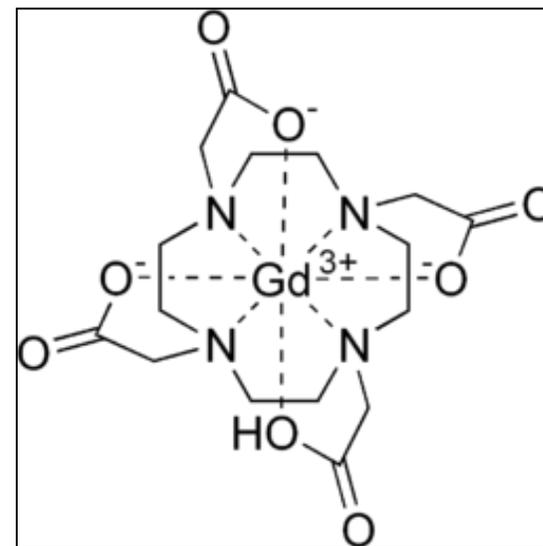
- Eu^{2+} , Sm^{2+} , Yb^{2+} und Tm^{2+} sind kräftige Reduktionsmittel



[Eu(tffa)₃(phen)]: Rot emittierender optischer Marker

[Gd(DOTA)]²⁻: MRT-Kontrastmittel

mit DOTA = 1,4,7,10-Tetraazacyclododecantetraacetat



11. Chemie der Lanthanoiden

Chemische Eigenschaften - Zweiwertige Kationen

- **Ln²⁺ Ionen besitzen Ionenradien im Bereich der Radien der schweren Erdalkalimetalle**

Sm²⁺	122 pm	Ba²⁺	135 pm
Eu²⁺	117 pm	Sr²⁺	118 pm
Tm²⁺	103 pm	Ca²⁺	100 pm
Yb²⁺	102 pm		

Ergo: Die Ionenladungsdichte, Alkalität und das chemische Verhalten der Lanthanoiden ist dem Verhalten der Erdalkalimetallionen ähnlich

- **Isotype Festkörper-Verbindungen**

– EuF₂	SrF₂
– EuSO₄	SrSO₄
– YbF₂	CaF₂
– YbI₂	CaI₂

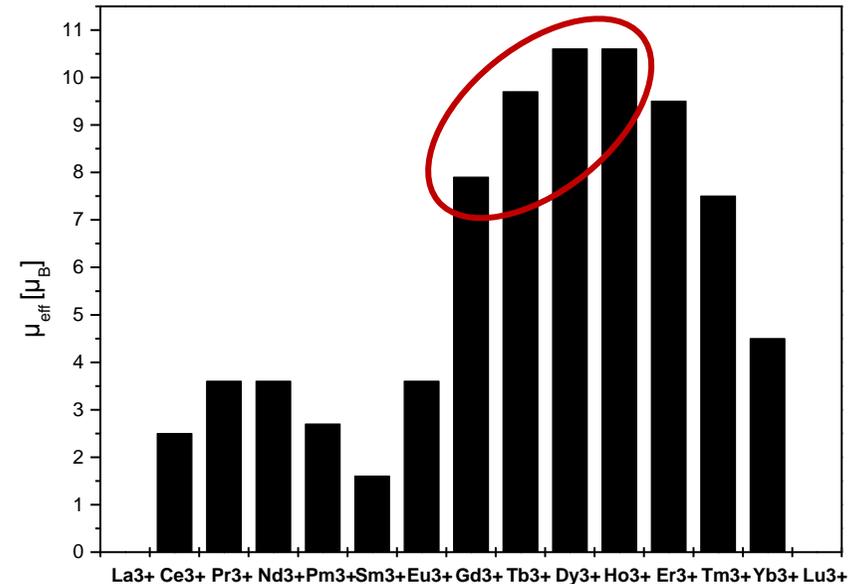
- **Sulfate schwerlöslich, Hydroxide dagegen löslich!**
- **Stabilität gegenüber Oxidation: Eu²⁺ > Yb²⁺ > Sm²⁺ > Tm²⁺ (instabil in wässriger Lösung)**

11. Chemie der Lanthanoiden

Magnetische Eigenschaften

Als Kationen stark paramagnetisch

- **Gd³⁺** ⇒ Magnetische Kontrastmittel
- **Tb³⁺** ⇒ Faraday-Rotatoren, z.B. $\text{KTb}_3\text{F}_{10}$
- **Dy³⁺/Ho³⁺** ⇒ Maximal magnetisches Moment aller Elementkationen $\sim 10,6 \mu_B$
- Zum Vergleich: $\text{Fe}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ $\mu_{\text{eff}} = 5,9 \mu_B$



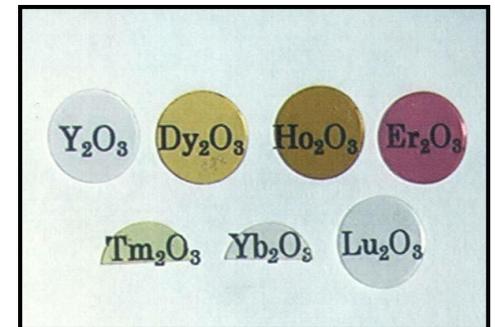
Als Baustein ferromagnetischer Materialien (Festkörperverbindungen)

- Granate: $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ „YIG“ und $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ „GdIG“
- Perowskite: LnMO_3 (mit Ln = Gd, Tb und M = Mn, Fe, Co)
- Schichtperowskite: Ba_2LnMO_6 (Ln = Pr-Lu, M = Nb, Ta, Sb, Bi)
 $\text{Ln}_2\text{MlIrO}_6$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm-Gd; M = Mg, Ni)

11. Chemie der Lanthanoiden

Anwendungen - Übersicht der dreiwertigen Ln-Ionen

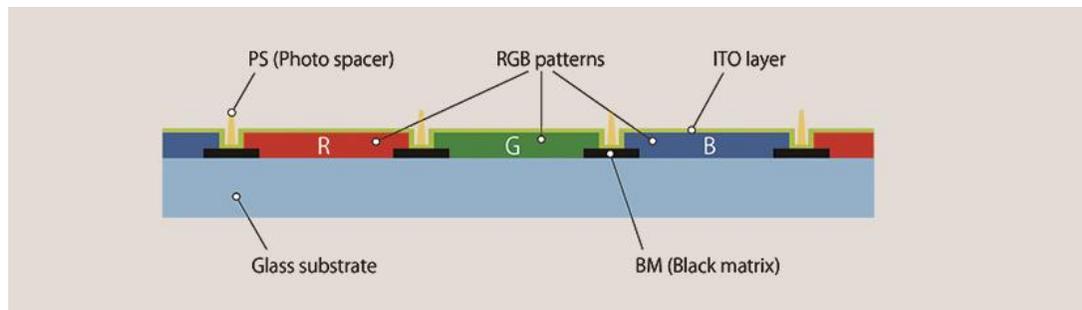
- Y^{3+} Supraleiter, Ionenleiter, Legierungen, Lasermaterialien, Leuchtstoffe
- La^{3+} Hochbrechende Gläser für Linsen
- Ce^{3+} Szintillatoren, UV-Emitter, UV-Filter, Leuchtstoffe, Katalysatoren
- Pr^{3+} UV-Emitter, Szintillatoren
- Nd^{3+} Lasermaterialien, farbige Gläser
- Sm^{3+} Speicherleuchtstoffe, Nachleuchtpigmente
- Eu^{3+} (Bio)Marker, Leuchtstoffe, Lichtquellen, Bildschirme
- Gd^{3+} UV-Strahler, MRT und NMR-Kontrastmittel, UV-B Emitter
- Tb^{3+} Faraday-Rotatoren, (Bio)marker, Lichtquellen, Bildschirme, Leuchtstoffe
- Dy^{3+} Lasermaterialien, optische Thermometrie
- Ho^{3+} Lasermaterialien
- Er^{3+} Lasermaterialien, NIR-Verstärker
- Tm^{3+} Lasermaterialien
- Yb^{3+} Lasermaterialien
- Lu^{3+} Szintillatoren, Leuchtstoffe



11. Chemie der Lanthanoiden

Anwendungen - Optik

La	La_2O_3	Hochbrechende Gläser für Linsen in Kameralinsen oder Teleskopen
Ce	$\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$	UV-Filter in Lichtquellen
Pr	$\text{Pr}_2\text{O}_3/\text{PrO}_2$	Farbfilter in Schutzbrillen
Nd	Nd_2O_3	Farbfilter für Lampen & Bildschirmen Mondfilter



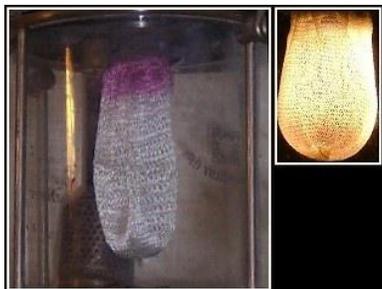
11. Chemie der Lanthanoiden

Anwendungen - Lichttechnik

vor 1870

**Chemische
Oxidation**

**Glühstrümpfe für
Gaslampen**
99% ThO₂, 1% CeO₂



Zündsteine:
Mischmetall =
30% Fe, 70% La-Sm

seit 1870

**Thermische
Strahlung**

**Glüh- und
Halogenglühlampen**



Glasadditive:
La₂O₃ / Ce₂O₃

seit 1930

**Nieder- und Hoch-
druckgasentladung**

**Na- und Hg-Dampf-
lampen, Metall-
halogenidlampen**

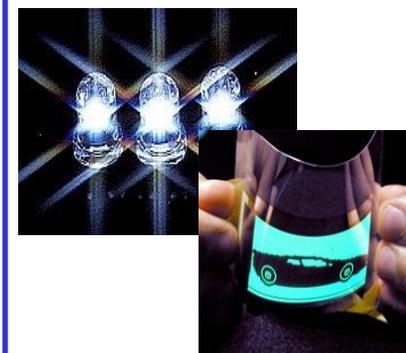


Elektroden: Sc³⁺, Y³⁺
Gasfüllungen:
DyI₃, HoI₃, TmI₃
Leuchtstoffe

seit 1990

**Elektro-
lumineszenz**

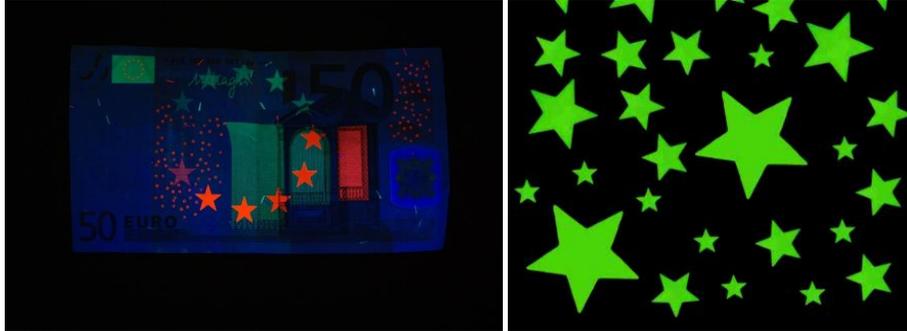
**Anorganische LEDs
und OLEDs**



Keramische Linsen:
Y, La, Gd, Lu
Leuchtstoffe

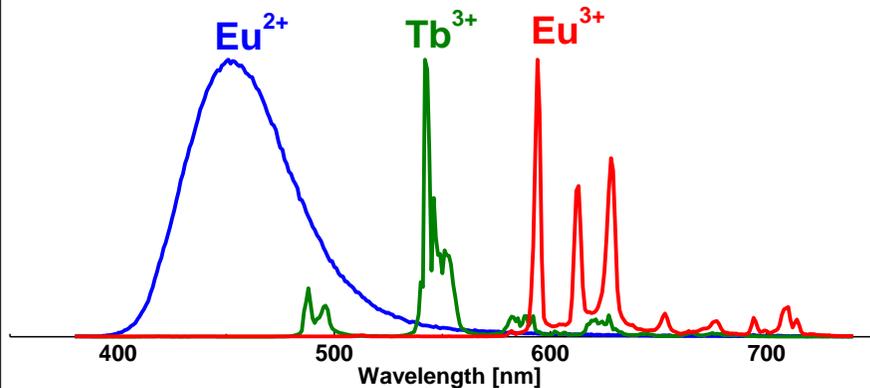
11. Chemie der Lanthanoiden

Anwendungen - Lichttechnik



Eu³⁺ "Eurosterne"

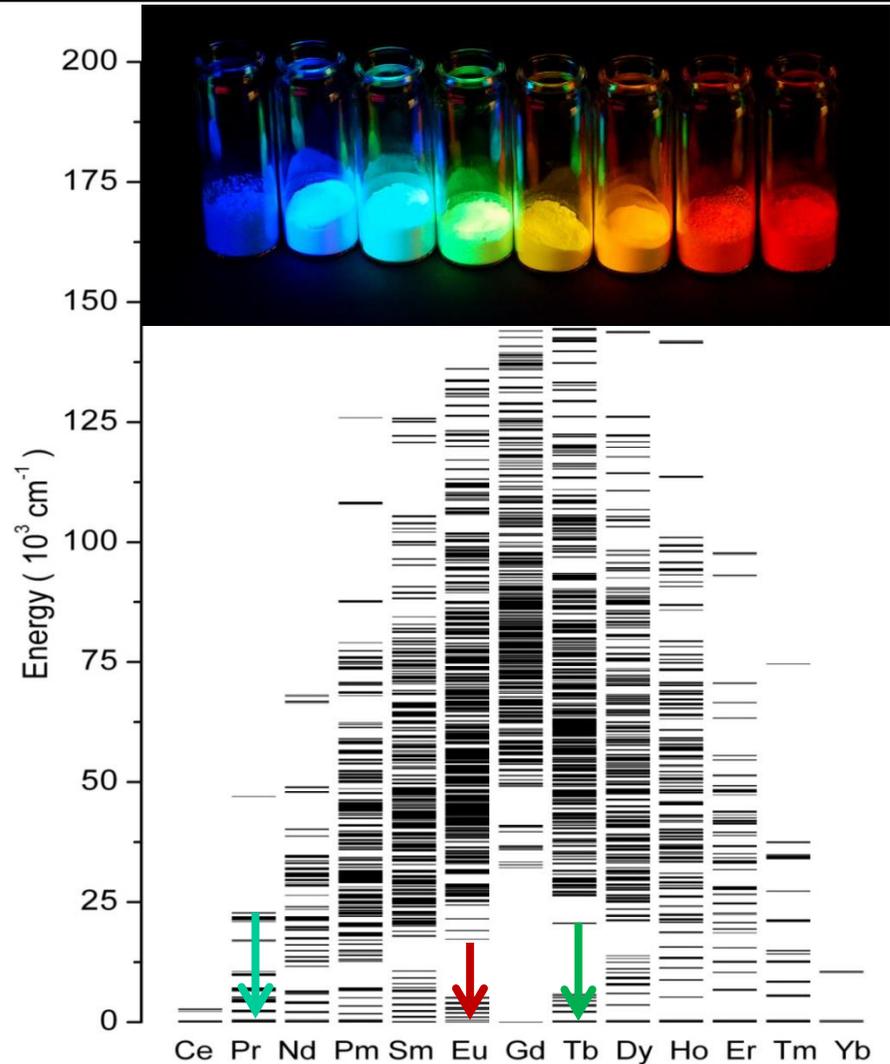
Eu²⁺ Nachleuchtsterne



Seltenerdionen

⇒ **viele Energiezustände**
und optische Übergänge

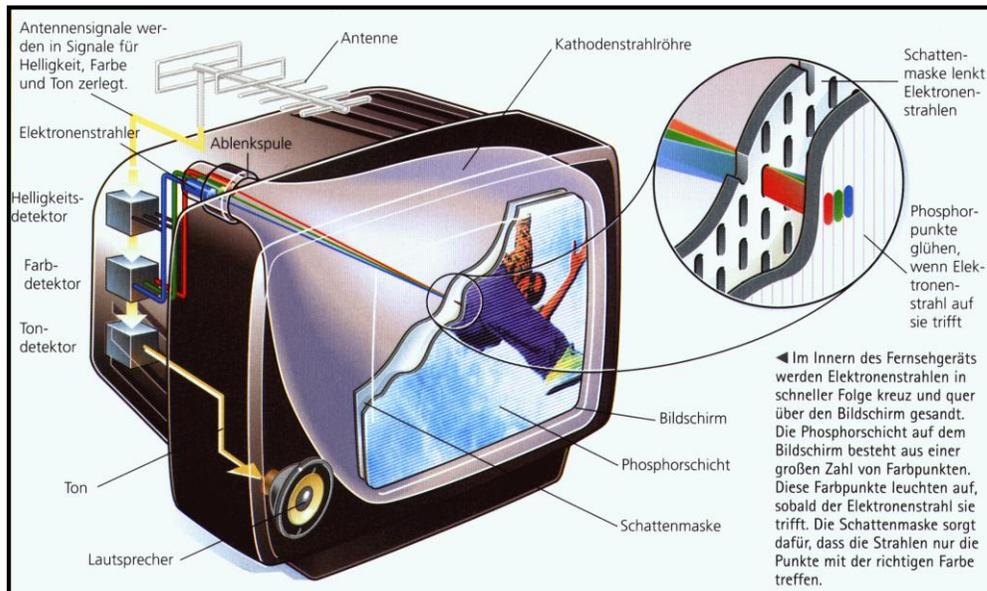
$$N = \frac{(2o)!}{e!(2o - e)!}$$



Eu³⁺ / Tb³⁺: 3003 Energieniveaus!

11. Chemie der Lanthanoiden

Anwendungen – Bildschirmtechnik

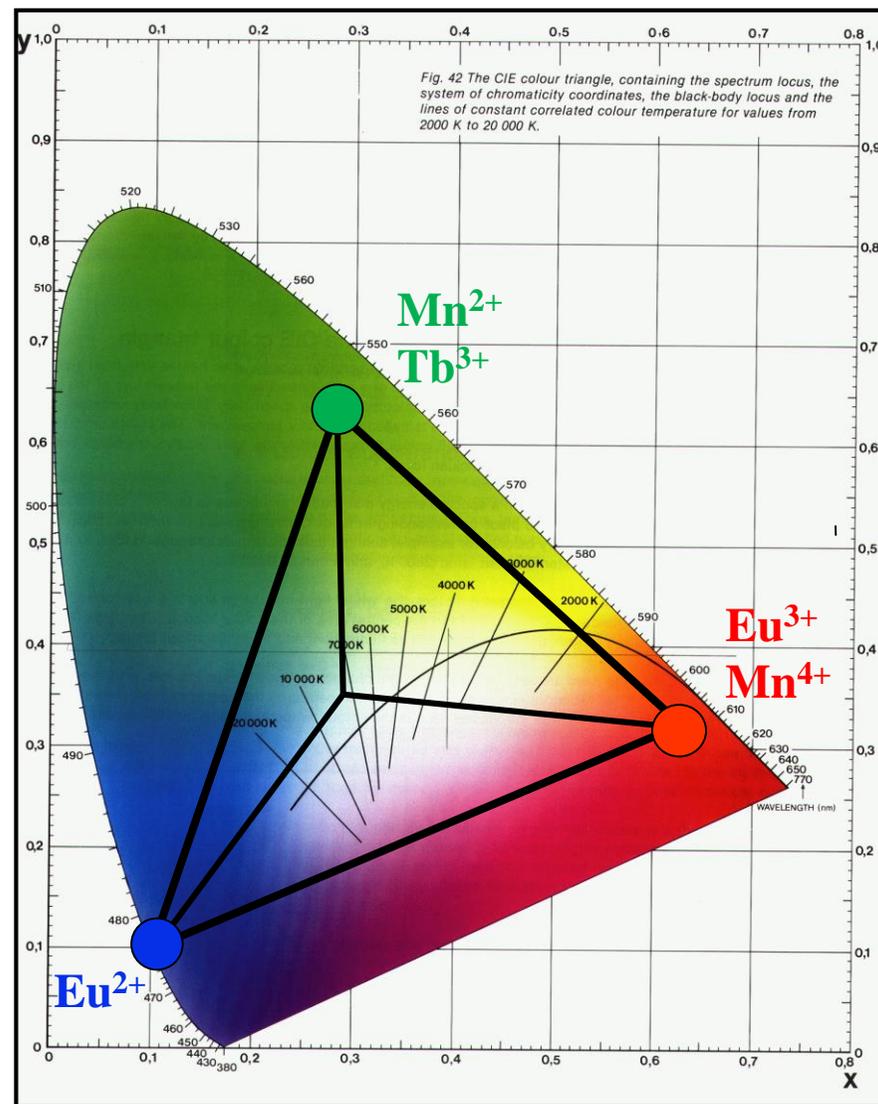


Kathodenstrahlröhren

- $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$
- $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$

Plasmabildschirme

- $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$
- $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3:\text{Tb}^{3+}$, $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}\text{Mn}^{2+}$
- $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$



11. Chemie der Lanthanoiden

Anwendungen - Elektrotechnik

Hartmagnete	Supraleiter	Ionenleiter	Thermistoren
<p>Motoren Generatoren Lautsprecher Mikrophone, Telefone, Kopf-hörer, Hörgeräte Magn. Kupplungen Sensoren Schwebbahnen Hebevorrichtungen $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ SmCo_5 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$</p>	<p>NMR-Geräte Teilchen- beschleuniger Fusionsreaktoren SQUIDs $(\text{La.Ba})_2\text{CuO}_4$ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$</p>	<p>Brennstoffzellen Lambda-Sonden Sensoren $\text{CeO}_2:\text{Ln}$ $\text{Ln} = \text{La, Sm, Gd, Yb}$ $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ $\text{LaCoO}_3:\text{Sr}$ $\text{LaGaO}_3:\text{Ba}$ $\text{ZrO}_2:\text{Y}$</p>	<p>Temperatursensoren Einschaltstrom- begrenzer Spannungs- stabilisatoren $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Tb}_2\text{O}_3$</p>