

# 1 Metalle

Die Metalle finden sich fast überall im Periodensystem. Nur die obere rechte Ecke bleibt dabei ausgespart. Die metallische Bindung wird durch verschiedene Modelle beschrieben:

## 1.1 Modelle

### 1.1.1 Elektronengasmodell

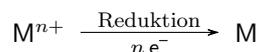
Das Elektronengasmodell hat einige Fehler: Es erklärt nicht, warum die Elemente der 2. Hauptgruppe, die die doppelte Anzahl an Elektronen haben wie die der 1. Hauptgruppe, nicht die doppelte Leitfähigkeit haben oder warum Lithium und Cäsium unterschiedliche Leitfähigkeiten aufweisen.

### 1.1.2 Bändermodell

Im Verbund der Atome im Metall bilden sich Bänder von Orbitalen. Je nachdem wie groß die Bandlücke ist, unterscheidet man mehrere Arten von Leitern. Isolatoren haben eine große Bandlücke ( $> 4 \text{ eV}$ ), Halbleiter eine kleine Bandlücke ( $< 1 \text{ eV}$ ), metallische Leiter keine.

## Vorkommen

Gediegen kommen hauptsächlich Gold und die Platinmetalle vor. Wesentlich häufiger sind Oxide  $\text{O}^{2-}$ , Sulfide  $\text{S}^{2-}$  von Metallen  $\text{M}^{n+}$ .



## 1.2 Maße für Reduzierbarkeit

### 1.2.1 Ionisierungsenergie



Die Ionisierungsenergie nimmt innerhalb einer Gruppe mit steigender Ordnungszahl ab, innerhalb einer Periode zu. Dies hat vor allem mit der Tendenz zu tun, dass die Radien innerhalb einer Periode mit steigender Ordnungszahl zunehmen, innerhalb einer Gruppe mit steigender Ordnungszahl abnehmen. Trägt man die Ionisierungsenergie in Abhängigkeit von der Ordnungszahl in einem Diagramm ab, so fallen Zacken nach der 2. und 15. Gruppe auf. Diese sind durch die stabile  $n s^2$ - respektive  $n s^2 p^3$ -Konfiguration zu erklären. Außerdem fällt auf, dass sich die Ionisierungsenergie innerhalb der Nebengruppenelemente praktisch nicht ändert. Grund hierfür ist, dass nach dem Aufbauprinzip die  $(n-1) d$ -Orbitale besetzt werden, bei der Ionisierung jedoch zuerst immer dieselben  $n s^2$ -Elektronen abgespalten werden.

### 1.2.2 Standardreduktionspotential

Elemente mit einem negativen Standardreduktionspotential lassen sich relativ leicht oxidieren und werden als „unedle“ Elemente bezeichnet. Sie können aus Wasser Wasserstoff entwickeln. Elemente mit einem positiven Standardreduk-

tionspotential werden als "edel" bezeichnet.

### 1.3 Reduktionsmittel

Reduktionsmittel sind durch die Fähigkeit gekennzeichnet, Elektronen abzugeben.

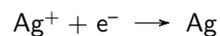
#### 1.3.1 Elektrolyse

Grundsätzlich lässt sich mittels Elektrolyse jedes Element reduzieren.

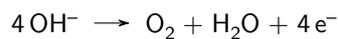
##### Aus wässriger Lösung

Elemente mit einem negativen Reduktionspotential lassen sich aus wässriger Lösung in der Regel nicht abscheiden. In diesem Fall würden stattdessen Protonen  $H^+$  zu Wasserstoff  $H_2$  reduziert.

**Experiment** Elektrolyse einer  $AgNO_3$ -Lösung. Die Lösung enthält:  $Ag^+$ ,  $NO_3^-$ ,  $H_3O^+$ ,  $OH^-$ . Bei Anlegen einer Gleichspannung bildet sich an der Kathode fraktales Silber:



An der Anode wird dabei Sauerstoff oxidiert:



##### Aus der Schmelze

In der Schmelze wird vor allem dann gearbeitet, wenn die Reduktionspotentiale negativ sind.

##### Vor- und Nachteile

- ☺ Das Verfahren ist universell einsetzbar und liefert extrem reine Produkte.
- ☹ Es ist energieintensiv (teuer).

#### 1.3.2 Kohle

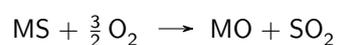
Kohle (beziehungsweise das aus dem darin enthaltenen Kohlenstoff enthaltene Kohlemonoxid hergestellte) ist (momentan) ein billiges Reduktionsmittel. Viele Oxide lassen sich leicht damit reduzieren.



Sulfide können zwar nach



reduziert werden. Da jedoch  $CS_2$  hochbrennbar ist und sehr unangenehm riecht, wird das Verfahren nicht eingesetzt. Stattdessen wird die Röstreduktion (Rösten) durchgeführt.



Anschließend kann das Metalloxid mit Kohle reduziert werden. Das Schwefeldioxid wird danach in Sulfate (Gips) umgewandelt.

## Mechanismus – Boudouard-Gleichgewicht

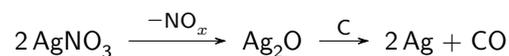


Da die Entropie bei der Bildung von Kohlenmonoxid steigt, verschiebt der Term  $-T \cdot \Delta S$  das Gleichgewicht bei hohen Temperaturen auf die Seite des Kohlenmonoxids.

### Vor- und Nachteile

- ☺ Das Verfahren ist breit einsetzbar und billig.
- ☹ Das Produkt ist mit Kohlenstoff verunreinigt. Wegen des  $\text{CO}_2$  gibt es Umweltbedenken.

**Experiment** Lötrohrprobe. Silbernitrat wird in einem Lötrohr mit Kohle reduziert:



### 1.3.3 Wasserstoff

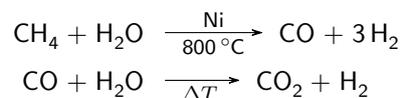


Möglich ist auch die Reduktion von Sulfiden, wobei jedoch der entstehende Schwefelwasserstoff unerwünscht ist, sodass dieses Verfahren nicht verwendet wird.



### Herstellung

In der Industrie wird häufig das Steam-Reforming eingesetzt:



### Vor- und Nachteile

- ☺ Die Reduktion mit Wasserstoff ist preiswert und das Produkt  $\text{H}_2\text{O}$  ist umweltfreundlich.
- ☹ Wasserstoff ist gefährlich (Knallgas-Reaktion).

### 1.3.4 Unedlere Metalle

Hier bieten sich beispielsweise Natrium, Magnesium und Aluminium an.

**Experiment** Ein Zinkstab wird in eine Bleiacetat-Lösung gestellt. Es bildet sich über einige Tage ein schöner Bleibaum.

**Experiment** Ein Eisenblech wird in eine wässrige Kupfersulfat-Lösung gestellt. Es bildet sich ein kupferfarbener Kupferüberzug.

**Experiment** Ein Kupferblech wird in eine wässrige Silbernitrat-Lösung gestellt. Es bildet sich ein schwarzer Silberniederschlag am Kupfer.

### Vor- und Nachteile

- ☺ Es gibt viele Paare, für die dieses Verfahren anwendbar ist.
- ☹ Das Reduktionsmittel muss seinerseits gewonnen werden.

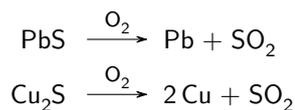
## 1.3.5 Thermische Prozesse

### Röstreaktion

Bei Blei- und Kupfer(I)-sulfid führt das Rösten nicht nach



zum Metalloxid, sondern nach



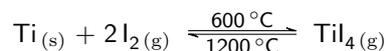
zum Metall. Diesen Prozess bezeichnet man als Röstreaktion.

### Thermische Labilität – van-Arkel-de-Boer-Verfahren/Transportreaktion

Einige Verbindungen sind bei hoher Temperatur labil und zersetzen sich in Umkehrung ihrer Bildung nach



Ein Beispiel ist die Reaktion



die zur Reinigung von Titan genutzt wird. Auch einige andere Metalle können auf diese Weise gereinigt werden, wenn sie mit einem Nichtmetall (meist einem Halogen) zu einer flüchtigen Verbindung reagieren und sich bei höheren Temperaturen zersetzen.

## 1.4 Darstellung der Hauptgruppenmetalle

### 1.4.1 Metalle der 1. und 2. Gruppe

Die Elemente der 1. Gruppe (Li, Na, K, Rb, Cs), 2. Gruppe (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) und das Al haben sehr negative Standardreduktionspotentiale, sodass sie sich nur durch Schmelzflusselektrolyse darstellen lassen. Besonders beliebt für die Schmelzflusselektrolyse sind Chloride der jeweiligen Metalle. Durch Zugabe einer (meist niedrig schmelzenden) Verbindung kann durch Herstellen eines Eutektikums die Schmelztemperatur herabgesetzt werden (Beispiel:  $CaCl_2$  hat eine Schmelztemperatur von  $782^\circ C$ , durch Erzeugen einer eutektischen Mischung mit 40 % NaCl mit einer Schmelztemperatur von  $801^\circ C$  lässt sich eine Schmelztemperatur von  $600^\circ C$  erreichen; ein Eutektikum von 55 % LiCl und 45 % KCl hat eine Schmelztemperatur von  $450^\circ C$ ). Die Reaktion findet in der DOWNS-Zelle statt.

## Elektrodenmaterial

Als Kathodenmaterial wird Eisen eingesetzt, welches inert ist (keine Legierungen mit den Elementen der 1. oder 2. Gruppe bildet) und (anders als beispielsweise Platin) billig ist. Als Anodenmaterial verwendet man Graphit, welches mit den gebildeten Chlor-Radikalen kaum reagiert.

### 1.4.2 Metalle der 3. Gruppe

#### Aluminium

Aluminiumoxid (schmilzt bei 2050 °C, Eutektikum mit 82 % Kryolith  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  bei 935 °C) wird an einer Eisenkathode reduziert. Als Anode wird Graphit eingesetzt, welches als Opferanode mit den gebildeten Sauerstoff-Radikalen verbrennt.



Neben Kohlendioxid entstehen in Spuren Kohlenmonoxid und Fluorgas, die abgetrennt werden müssen.

#### Gallium, Indium, Thallium

Gallium und Indium lassen sich aus basischer Lösung, in der sie als Tetrahydroxometallate  $\text{M}(\text{OH})_4^-$  vorliegen, elektrolysiert.

Thallium wird aus schwefelsaurer  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$ -Lösung elektrolytisch reduziert.

### 1.4.3 Metalle der 4. Gruppe

#### Blei

„Das Blei kommt in der Natur auf gar keinen Fall als Bleidioxid vor, höchstens noch in der Autobatterie.“ Blei wird mittels Röstreduktion aus Bleisulfid hergestellt.

#### Silicium, Germanium, Zinn

Die anderen Elemente werden mit Kohle reduziert:



Da jedoch alle drei Elemente in der Diamantstruktur kristallisieren, in die auch Kohlenstoff gut eingebaut werden kann, sind diese häufig mit erheblichen Mengen an Kohlenstoff (mehrere Prozente) verunreinigt sind. Silicium und Germanium werden in der Halbleiterindustrie in hochreiner Form (Verunreinigungen unterhalb des ppb-Bereiches, *parts per billion* =  $10^{-9}$ ) benötigt, sodass die Elemente im Zonenschmelzverfahren gereinigt werden. Das Zonenschmelzen lässt sich für viele Metalle einsetzen.

### 1.4.4 Metalle der 15. Gruppe

Arsen, Antimon und Bismut kommen als Oxide und Sulfide vor.  $\text{M}_2\text{O}_3$  und lassen sich mit Kohle reduzieren.  $\text{M}_2\text{S}_3$  lassen sich mit Schrott (Alteisen) zum Metall reduzieren.

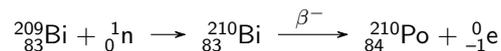
## 1.4.5 Metalle der 16. Gruppe

### Selen und Tellur

Se und Te kommen als  $\text{MO}_2$  vor und lassen sich mit  $\text{SO}_2$  reduzieren, wobei als Nebenprodukt  $\text{SO}_3$  entsteht. In der Praxis werden Selenit und Tellurit ( $\text{MO}_3^{2-}$ ) mit Sulfit zementiert.

### Polonium

Po wurde erstmals 1898 von Marie CURIE (30 mg aus  $10 \cdot 10^6$  kg) isoliert. Künstlich wird es mittels Transmutation aus Bismut hergestellt.



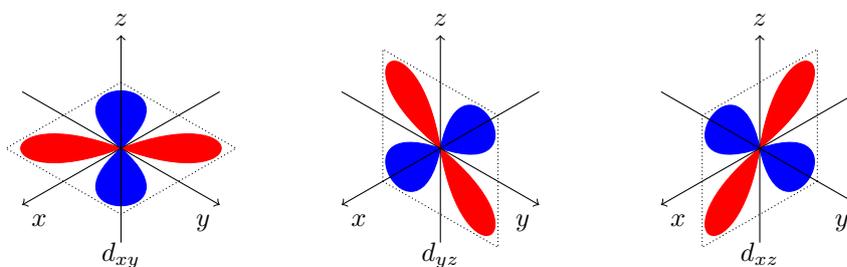
Polonium zerfällt mit einer Halbwertszeit von 138 d zu  ${}_{82}^{206}\text{Pb}$ . Es kristallisiert kubisch primitiv, was sehr ungewöhnlich ist.

## 2 Übergangsmetalle

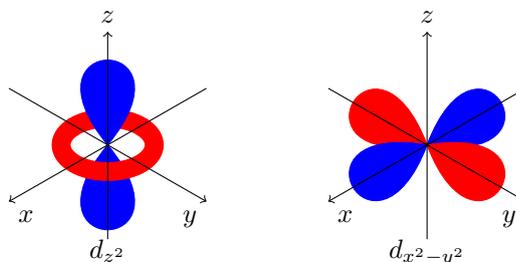
### 2.1 Übersicht

Bei der Besetzung von Atomen mit Elektronen spielen die Quantenzahlen (Hauptquantenzahl  $n = 1, 2, \dots$  entsprechend der K-, L-, ...-Schale; Nebenquantenzahl  $l = 0, 1, \dots, (n - 1)$  entsprechend s-, p-, d-, f-Orbitalen; Magnetquantenzahl  $m = -l, -(l + 1), \dots, l - 1, l$ ; Spinquantenzahl  $\pm \frac{1}{2}$ ) eine Rolle. In den Nebengruppen werden sukzessive die d-Orbitale besetzt. Die d-Orbitale lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

1. Gruppe von Orbitalen liegt zwischen den Achsen  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$



2. Gruppe von Orbitalen liegt auf den Achsen  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$  (Überlagerung von  $d_{x^2-z^2}$  und  $d_{y^2-z^2}$ )



Bei den f-Orbitalen gibt es drei Gruppen:

1.  $f_{x^3}$ ,  $f_{y^3}$  und  $f_{z^3}$ , die dem  $d_{z^2}$ -Orbital ähnlich sehen, jedoch eine Knotenebene mehr haben.
2.  $f_{xyz}$ , das acht Orbitalappen hat, die zu den Ecken eines Würfels zeigen.

3.  $f_z(x^2-y^2)$ ,  $f_y(x^2-z^2)$  und  $f_x(y^2-z^2)$ , die dem  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital ähnlich aussehen, jedoch eine Knotenebene mehr haben.

In den einzelnen Perioden gibt es folgende Nebengruppenmetalle:

4. Periode	3d-Metalle	$3d^x 4s^2$
5. Periode	4d-Metalle	$4d^x 5s^2$
6. Periode	5d-Metalle	$5d^x 6s^2$

Solange die 3d-Orbitale noch unbesetzt sind, liegen sie energetisch höher als die 4s-Orbitale. Sobald jedoch die 3d-Orbitale besetzt werden, werden sie stärker vom Kern angezogen und liegen dann niedriger. Dies erklärt auch, dass bei den Nebengruppenelementen vorzugsweise die darüberliegenden s-Elektronen abgegeben werden.

### 2.1.1 Definitionen

**Nebengruppe** ist eine Gruppe, in der d-Orbitale oder f-Orbitale besetzt werden.

**Übergangsmetall** ist ein Metall, das in einer regulär auftretenden Oxidationsstufe ein partiell besetztes d-Orbital besitzt.

**Gruppe 11** liegen atomar in der Konfiguration  $(n-1)d^{10} ns^1$  vor. Es sind jedoch Oxidationsstufen bekannt ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ), die das Kriterium der partiell besetzten d-Orbitale erfüllen.

**Gruppe 12** besitzt kein Element, das das Übergangsmetallkriterium erfüllt. In der Tat ähnelt beispielsweise das Zink eher dem Erdalkalimetall Magnesium und zeigt keine Eigenschaften von Übergangsmetallen.

## 2.2 Tendenzen

### 2.2.1 Trend der Oxidationsstufen

Grundsätzlich treten die Oxidationsstufen  $-3, -2, -1, \pm 0, +1, +2, +3, +4, +5, +6, +7, +8$  auf. In diesem Semester sollen die negativen Oxidationsstufen nicht betrachtet werden. Maximal beobachtet werden folgende:

	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
3d	Sc <sup>3+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	V <sup>5+</sup>	Cr <sup>6+</sup>	Mn <sup>7+</sup>	Fe <sup>6+</sup>	Co <sup>5+</sup>	Ni <sup>4+</sup>	Cu <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
4d	Y <sup>3+</sup>	Zr <sup>4+</sup>	Nb <sup>5+</sup>	Mo <sup>6+</sup>	Tc <sup>7+</sup>	Ru <sup>8+</sup>	Rh <sup>6+</sup>	Pd <sup>4+</sup>	Ag <sup>3+</sup>	Cd <sup>2+</sup>
5d	La <sup>3+</sup>	Hf <sup>4+</sup>	Ta <sup>5+</sup>	W <sup>6+</sup>	Re <sup>7+</sup>	Os <sup>8+</sup>	Ir <sup>8+</sup>	Pt <sup>6+</sup>	Au <sup>3+</sup>	Hg <sup>2+</sup>

Hohe Oxidationsstufen sind nur mit schwer oxidierbaren Gegenionen ( $\text{F}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ) möglich.

### 2.2.2 Vorkommen in der Natur

Außerdem kommen die Elemente der Gruppen 3 bis 7 vorwiegend als Oxide, die der Gruppen 8 bis 12 vorwiegend als Sulfide in der Natur vor. Es gibt dabei nur wenige Ausnahmen:

	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
3d						FeO <sub>x</sub>	CoO <sub>x</sub>	NiO		ZnO
4d				MoS <sub>2</sub>						
5d										

Begründet werden kann dies mit dem Konzept der harten und weichen Säuren und Basen (*hard soft acid base*, nach PEARSON, 1968). Dabei sind harte Teilchen durch eine im Verhältnis zum Radius hohe Ladung gekennzeichnet (Säuren  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$ ; Basen  $F^-$ ,  $O^{2-}$ ). Weiche Teilchen haben eine im Verhältnis zum Radius geringe Ladung (Säuren  $Au^+$ ,  $Rh^+$ ,  $Pt^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Cu^+$ ; Basen  $I^-$ ,  $S^{2-}$ ). Das Konzept lässt sich nur schwer quantitativ anwenden, ist jedoch empirisch leicht verständlich.

### 2.2.3 Atomradien

Die Anziehungskraft auf die  $d$ -Elektronen nimmt zunächst durch die größere Kernladung zu. Ab der Konfiguration  $d^5/d^6$  wird die Anziehungskraft des Kerns auf die Valenzelektronen geringer, da die Kernladung durch die schon vorhandenen  $d$ -Elektronen besser abgeschirmt wird.

Die Radienentwicklung innerhalb der  $4d$ - und  $5d$ -Metalle ist ähnlich, auch ihre Radien sind fast gleich. Dies kommt daher, dass die Kernladungen, die innerhalb des  $4f$ -Blocks hinzukommen, nicht vollständig von den  $4f$ -Elektronen abgeschirmt werden. In der Konsequenz sind die  $5d$ -Orbitale hier näher am Kern.

### 2.2.4 Strukturen

Zur Beschreibung der Strukturen von Metallen werden die Atome als starre Kugeln betrachtet. Ausgangspunkt sind hexagonale Schichten. Je nachdem ob sich Schichten ABABAB... oder ABCABC... wiederholen, spricht man von der kubisch dichtesten Packung (kdp, ABC) oder von der hexagonal dichtesten Packung (hdp, AB). Beide bieten eine Raumerfüllung von  $\frac{\sqrt{2}\cdot\pi}{6} \approx 74\%$ . Zwischen vier benachbarten Atomen (drei aus einer Schicht, eines aus der darüber oder darunter liegenden) befindet sich eine Tetraederlücke  $T_L$ , zwischen sechs benachbarten (drei aus einer Schicht und drei aus der benachbarten) Oktaederlücken  $O_L$ . In einer Packung aus  $N$  Atomen befinden sich  $2N$   $T_L$  und  $N$   $O_L$ . Die Koordinationszahl (KZ) beträgt in beiden Packungen 12.

### Elementarzelle

Die Elementarzelle ist die kleinste Baueinheit einer Struktur, die genutzt werden kann, um die gesamte Struktur vollständig zu beschreiben. Ihre Kanten werden als  $a, b, c$  bezeichnet, ihre Winkel als  $\alpha, \beta, \gamma$  und ihre Flächen als  $A, B, C$ .

### Kubisch-raumzentrierte Kugelpackung

Neben der kubisch/hexagonal dichtesten Kugelpackung gibt es die kubisch raumzentrierte (innenzentrierte) Kugelpackung, in der alle Ecken des Würfels und die Oktaederlücke innerhalb der Elementarzelle besetzt sind. Die Raumerfüllung beträgt  $\frac{\sqrt{3}\cdot\pi}{8} \approx 68\%$ . Die Koordinationszahl beträgt 14, wobei sechs Atome einen etwas größeren Abstand aufweisen als die anderen acht.

### Strukturtypen

Die drei Strukturen werden häufig nach einem Element, das in dieser Struktur kristallisiert, benannt. Dabei wird die kubisch raumzentrierte Elementarzelle als Wolfram-Typ, die kubisch flächenzentrierte Elementarzelle als Kupfer-Typ und die hexagonal dichteste Packung als Magnesium-Typ bezeichnet. Bis auf Mangan und Quecksilber liegen alle Nebengruppenmetalle bei Raumtemperatur in einer dieser Strukturen vor.

## 2.2.5 Dichte

Die Dichte verhält sich umgekehrt zu den Atomradien. Während jedoch die  $4d$ -Elemente nur unwesentlich dichter sind als die  $3d$ -Elemente, sind die  $5d$ -Elemente im Vergleich zu den  $4d$ -Elementen aufgrund der fast doppelt so hohen molaren Masse bei fast gleichem Radius wesentlich dichter.

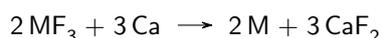
## 2.2.6 Verdampfungsenthalpien der Metalle

Die Verdampfungsenthalpie steigt innerhalb eines  $d$ -Blocks zunächst an und sinkt dann ab W, Nb beziehungsweise V wieder ab. Dabei haben die  $5d$ -Elemente in der Regel höhere Verdampfungswärmen als die  $4d$ -Elemente und diese wiederum wesentlich höhere Verdampfungswärmen als die  $3d$ -Elemente. Die höchste Verdampfungsenthalpie weist das Wolfram auf ( $\Delta_{\text{vap}}H^\ominus = 850 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ). Daraus lässt sich für die Wolfram-Wolfram-Bindung eine Bindungsenergie von etwa  $120 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  ableiten. Dies bedeutet, dass Metall-Metall-Bindungen stabil genug sind, um in Molekülen realisierbar zu sein (selbst Fünffachbindungen sind mittlerweile bekannt).

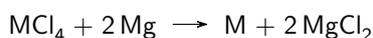
## 2.3 Darstellung der Übergangsmetalle

### 2.3.1 Gruppe 3: Scandium, Yttrium, Lanthan

Scandium ist unedel und lässt sich nur durch Schmelzflusselektrolyse aus  $\text{ScCl}_3$  herstellen. Yttrium und Lanthan können in die Fluoride überführt werden, welche sich mit Calcium reduzieren lassen:

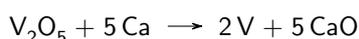


### 2.3.2 Gruppe 4: Titan, Zirconium, Haffnium

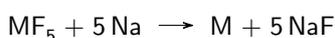


### 2.3.3 Gruppe 5: Vanadium, Niob, Tantal

Vanadium kann aus  $\text{V}_2\text{O}_5$  hergestellt werden:



Die anderen beiden Elemente können aus den Oxiden nicht sauber dargestellt werden. Deshalb werden zunächst die Fluoride dargestellt und dann diese reduziert.



### 2.3.4 Chrom (Gruppe 6), Mangan (Gruppe 7), Eisen (Gruppe 8)

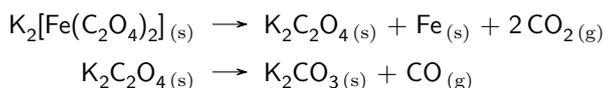
Chrom, Mangan und Eisen können aus den Oxiden  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  durch Reduktion mit Silicium oder Aluminium hergestellt werden. Die Triebkraft dieser Reaktionen ist die Stabilität von  $\text{SiO}_2$  beziehungsweise  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Experiment** Eine Mischung aus  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und Al wird mit einigen Tropfen  $\text{KMnO}_4$  und Glycerin versetzt. Das Permanganat oxidiert das Glycerin, wobei genug Wärme entsteht, um die Reaktion



zu zünden. Das Verfahren zur Reduktion von Eisen wird als GOLDSCHMIDT-Thermit-Verfahren (aluminothermisches Verfahren) bezeichnet.

**Experiment** Kaliumdioxalatoferrat(II)  $K_2[Fe(C_2O_4)_2]$  wird in der Brennerflamme erhitzt. Es zersetzt sich unter Bildung von fein verteiltem elementarem Eisen:



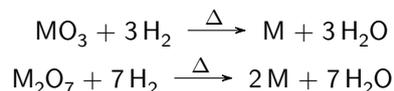
Dieses reagiert an der Luft spontan zu Eisen(II,III)-oxid.

### 2.3.5 Eisengruppe: Eisen (Gruppe 6), Cobalt (Gruppe 7), Nickel (Gruppe 8)

Eisen, Cobalt und Nickel werden aus den Oxiden durch Reduktion mit Kohlenstoff gewonnen. Sulfide werden vorher geröstet.

### 2.3.6 Molybdän und Wolfram (Gruppe 6), Technetium und Rhenium (Gruppe 7), Ruthenium und Osmium (Gruppe 8), Rhodium und Iridium (Gruppe 9), Palladium und Platin (Gruppe 10)

Molybdän, Wolfram, Technetium und Rhenium lassen sich nur aus ihren Oxiden durch Reduktion mit Wasserstoff herstellen:



Die Platinmetalle Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium und Platin kommen praktisch immer zusammen vor und müssen aufwendig getrennt werden.

„In Deutschland gibt es kein Platin. Wir sind ein rohstoffarmes Land, aber wir haben Kohle.“

### 2.3.7 Chrom (Gruppe 6), Mangan (Gruppe 7), Eisen (Gruppe 8), Cobalt (Gruppe 9), Nickel (Gruppe 10), Kupfer, Silber und Gold (Gruppe 11)

Diese Elemente lassen sich elektrolytisch aus wässriger Lösung herstellen. Dabei kommt Gold in elementarer Form (gediegen) vor.

## 3 Komplexchemie (Koordinationschemie)

### 3.1 Historie

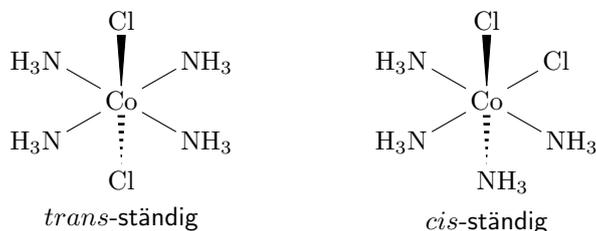
Vor Alfred WERNER war über die Struktur von Komplexen noch nicht viel bekannt.

#### 3.1.1 Definitionen

Ein Komplex (*complexus*, Umarmung) ist eine Koordinationsverbindung (*coordinare*, zuordnen), in der das Zentralatom (LEWIS-Säure) von Liganden (LEWIS-Base) symmetrisch umgeben ist. Die Bindung an das Zentralatom erfolgt über das Donoratom. Die Anzahl der das Zentralatom umgebenden Donoratome wird als Koordinationszahl bezeichnet. Die Gesamtheit der das Zentralatom umgebenden Liganden wird als Koordinationsosphäre bezeichnet.

### 3.1.2 Isomerie

Stoffe, die die gleiche Summenformel haben, jedoch eine unterschiedliche Struktur aufweisen, werden als Isomere bezeichnet. Beispielsweise sind die beiden Verbindungen  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$  ( $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ ), die WERNER untersuchte, *cis*-/*trans*-Isomere. Dabei ist die *cis*-Form (Cl-Liganden benachbart) violett, die *trans*-Form (Cl-Liganden gegenüberliegend) grün.



## 3.2 Nomenklatur

### 3.2.1 Formeln

1. Zuerst wird das Kation genannt, dann das Anion. Komplexe werden in eckigen Klammern geschrieben.
2. Das Zentralatom steht in der Formel für den Komplex an erster Stelle ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{PF}_6]^-$ ).
3. Anionische Liganden werden vor neutralen Liganden benannt.
4. Innerhalb der einzelnen Ligandenklassen (negativ, neutral) wird alphabetisch sortiert.
5. Molekulare Komplexliganden und Abkürzungen werden grundsätzlich in Klammern geschrieben (en)
6. Die Oxidationszahl wird (sofern nötig) als Exponent hinter das Zentralatom geschrieben, etwa  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_4]^{4-}$ ,  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{en})_2]$ .
7. Die Ladung des Komplexes ist gleich der Ladung des Zentralteilchens und der Ladung der Liganden.

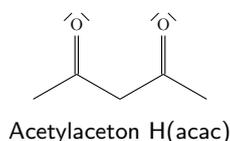
### 3.2.2 Gesprochener Name

1. Liganden werden in alphabetischer Reihenfolge (unabhängig von der Ladung) vor dem Namen des Zentralteilchens mit ihrer Anzahl (di, tri, tetra, penta, hexa) als Präfix benannt.
2. (a) Die Oxidationszahl des Zentralteilchens wird als römische Ziffern hinter dem Namen des Zentralteilchens geschrieben.  
(b) Alternativ kann die Ladung des Komplexes (nicht die Oxidationsstufe des Zentralteilchens!) als arabische Zahl mit Vorzeichen angegeben werden.
3. Bei negativ geladenen Komplexen endet der Name des Zentralteilchens auf -at. Außerdem wird dann der lateinische Wortstamm verwendet, sofern vorhanden (Cuprat Cu, Argentat Ag, Aurat Au, Ferrat Fe, Stannat Sn, Plumbat Pb, Niccolat Ni). Bei Hg heißt es nicht Hydrargyrat, sondern ausnahmsweise Mercurat; bei Ni kann es auch Nickelat heißen.
4. Anionische Liganden enden auf -o (nach der alten Nomenklatur wurde das O an den Elementnamen angehängt, nach der neuen an den Namen des freien Anions). Neutrale oder formal kationische erhalten keinen Zusatz und werden so bezeichnet wie das entsprechende Molekül (außer  $\text{NH}_3$  ammin, CO carbonyl,  $\text{H}_2\text{O}$  aqua/aquo, NO nitrosyl<sup>1</sup>).

<sup>1</sup>Der Nitrosyl-Ligand kommt in der Regel nicht ungeladen, sondern positiv oder negativ geladen in Komplexen vor. Je nach Bindungswinkel um das N-Atom kann man unterscheiden, welches vorliegt.

### 3.2.3 Zähigkeit von Liganden

Liganden mit nur einem Donoratom werden als einzählige (monodentate) Liganden bezeichnet. Liganden wie Acetylacetonat (acac) oder Ethylendiamin (en) mit zwei Donoratomen werden als zweizählige (bidentate) Liganden bezeichnet.



### 3.2.4 Chelatliganden

Mehrzählige Liganden werden auch Chelat-Liganden genannt. Ergeben sich bei mehrfacher Koordination Chelatringe mit fünf oder sechs Gliedern, so wird die Komplexbildung entropisch begünstigt und sind entsprechend stabil. Die Komplexbildungskonstante ist entsprechend groß.

### 3.2.5 Symmetrie

Drei Symmetrieelemente sind von Bedeutung: der Punkt (Inversionszentrum, Symmetriezentrum), die Gerade (Drehachse, Symmetrieachse) und die Ebene (Spiegelebene, Symmetrieebene).

An einem Symmetrieelement kann eine Symmetrieeoperation ausgeführt werden. Dabei wird an einer Spiegelebene wird gespiegelt, an einer Drehachse gedreht und an einem Inversionszentrum invertiert. Wenn die Anordnung der Atome in einem Molekül vor und nach der Symmetrieeoperation deckungsgleich sind, so ist das Molekül symmetrisch. Folgende Kennzeichnungen sind üblich:

- $C_n$  für  $n$ -zählige Drehachsen ( $H_2O$ :  $C_2$ ,  $NH_3$ :  $C_3$ )
- $\sigma$  für Spiegelebenen
  - $\sigma_v$  für vertikale Spiegelebenen (solche, die parallel zur höchstzähligen Drehachse sind)
  - $\sigma_h$  für horizontale Spiegelebenen (solche, die senkrecht zur höchstzähligen Drehachse sind)
  - $\sigma_d$  für Spiegelebenen, die den Diederwinkel halbieren
- $S_n$  Drehspiegelung (Drehung, dann Spiegelung an einer zur Drehachse senkrechten Ebene; oder erst Spiegelung, dann Drehung)
- $i$  Inversionszentrum
- $E$  Identität (für jedes Molekül)

### Beispiele

- $[Fe(CO)_5]$  hat eine dreizählige Drehachse  $C_3$  und drei dazugehörige zweizählige Drehachsen  $C_2$  und vier Spiegelebenen (drei  $\sigma_v$  und eine  $\sigma_h$ ).
- *trans*-Dichlorethen hat eine zweizählige Drehspiegelachse  $S_2$ .
- Benzol hat ein Inversionszentrum  $i$ .

### 3.3 Koordinationszahlen

#### 3.3.1 Strukturtypen

In welchem Strukturtyp eine Ionenverbindung kristallisiert, hängt vom Verhältnis der Radien von Kationen und Anionen sowie von den Koordinationszahlen ab. Die Koordinationszahl kann mithilfe der Koordinationspolyeder beschrieben werden (oktaedrisch → Koordinationszahl 6).

- Im Natriumchlorid-Strukturtyp bilden die  $\text{Cl}^-$ -Ionen eine kubisch dichteste Kugelpackung. Pro Elementarzelle gibt es vier  $\text{Cl}^-$ -Ionen, die  $\text{Na}^+$ -Ionen besetzen die Oktaederlücke im Zentrum und die 12 Viertellücken auf den Kanten.
- Im Cäsiumchlorid-Strukturtyp bilden die  $\text{Cs}^+$ -Ionen eine kubisch primitive Packung. In der Lücke in der Mitte liegt ein  $\text{Cl}^-$ -Ion.
- Im Fluorit-Strukturtyp bilden die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen eine kubisch dichteste Kugelpackung. Die  $\text{F}^-$ -Ionen besetzen alle acht Tetraederlücken.
- Im Zinkblende-Strukturtyp bilden die  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen eine kubisch dichteste Kugelpackung. Die  $\text{S}^{2-}$ -Ionen besetzen alternierend die Hälfte Tetraederlücken.
- Im tetragonalen Rutil-Strukturtyp besetzen die  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen die Ecken und das Zentrum des Quaders. Vier halbe  $\text{O}^{2-}$ -Ionen befinden sich auf zwei gegenüberliegenden Kanten, die beiden anderen in der Elementarzelle.  $\text{O}^{2-}$  wird von den  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen trigonal planar koordiniert,  $\text{Ti}^{4+}$  von  $\text{O}^{2-}$  oktaedrisch.

#### 3.3.2 System nach Kepert

Nach dem System von KEPERT et al. bilden die Liganden eine Koordinationssphäre und stoßen einander ab, sodass sie ihren Abstand auf der Sphäre maximieren. Dieses System berücksichtigt nur sterische Effekte, bei  $d^x$ -Konfigurationen überwiegen jedoch elektronische Effekte.

#### 3.3.3 Komplexe der Übergangsmetalle

Übergangsmetallkomplexe haben die Koordinationszahlen 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 und 9; ausnahmsweise auch 10, 11 und 12. Die häufigsten Koordinationszahlen sind dabei 4 und 6.

#### 3.3.4 Die Koordinationszahl 2

Die Koordinationszahl 2 wird von Metallen mit  $d^{10}$ -Konfiguration bevorzugt und ist in Komplexen wie  $[\text{CuCl}_2]^-$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^+$ ,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  vertreten. Nach dem Modell der Hybridisierung lassen sich die Orbitale des Zentralatoms als  $sp$ -Orbitale verstehen.

Die höchstzählige Drehachse ist per Konvention die  $z$ -Achse, die unendlichzählig ist ( $C_\infty$ ). Dabei gibt es unendlich viele  $C_2$ -Achsen, die auf der  $C_\infty$ -Achse senkrecht stehen. Hinzu kommen unendlich viele  $\sigma_v$ - und eine  $\sigma_h$ -Ebene sowie ein Inversionszentrum  $i$  und die Identität  $E$ . Alle Symmetrieelemente zusammengenommen, kommt man zur Punktgruppe  $D_{\infty h}$ .

#### 3.3.5 Die Koordinationszahl 4

Für die Koordinationszahl 4 gibt es zwei Koordinationspolyeder (tetraedrisch, quadratisch planar). Man spricht hier von Konfigurationsisomerie (Allogonisomerie).

## Tetraedrische Koordination

Die tetraedrische Koordination wird von  $d^0$ - und  $d^{10}$ -Konfigurationen bevorzugt und ist in Komplexen wie  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  und  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ . Sie ist aufgrund des Bindungswinkels von  $-\arccos \frac{1}{3} \approx 109,47^\circ$  ( $sp^3$ -Hybridisierung) sterisch günstig. Bei vier gleichen Liganden tritt keine Verzerrung auf.

Das Tetraeder hat eine  $S_4$ -Achse (gut zu erkennen in der FISCHER-Projektion oder bei Zeichnung in einem Würfel), die als Achse höchste Zähligkeit die  $z$ -Achse ist. Die Punktgruppe wird als  $T_d$  bezeichnet.

## Quadratische Koordination

Die quadratische Koordination wird von  $d^8$ -Konfigurationen bevorzugt und tritt auf in  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{AuF}_4]^-$  und  $[\text{Ni}(\text{dmg})_2]$ . Der ungünstige Bindungswinkel von  $90^\circ$  ( $dsp^2$ -Hybridisierung) muss von elektronischen Effekten kompensiert werden, damit es zu dieser Koordination kommt, außer wenn ein Chelat-Ligand diese Koordination erzwingt (etwa Porphyrinderivate oder das formal tetradentate Bisdimethylglyoximat beim  $\text{Ni}^{2+}$ ).

Das Quadrat hat eine  $C_4$ -Achse und vier  $C_2$ -Achsen (zwei durch Liganden, zwei zwischen Liganden), die senkrecht auf der  $C_4$ -Achse stehen. Dazu kommen vier senkrechte Spiegelebenen  $\sigma_v$  und eine horizontale Spiegelebene  $\sigma_h$ , Inversionssymmetrie und Identität. Die Punktgruppe ist  $D_{4h}$ . Die  $x$ -Achse geht durch die beiden Liganden (allgemein durch möglichst viele Atome).

### 3.3.6 Die Koordinationszahl 5

Für die seltene Koordinationszahl 5 gibt es die trigonal bipyramidale und die quadratisch pyramidale Koordination.

Die Isomerisierungsenergie zwischen beiden Konfigurationen ist so gering, dass bei Raumtemperatur eine BERRY-Pseudorotation auftritt. Auf diese Weise können Ligandenpositionen vertauscht werden. Es handelt sich um einen konzertierten Mechanismus (im Gegensatz zu sukzessiven Mechanismen).

#### Trigonal bipyramidale Koordination (tbp)

Die trigonal bipyramidale Koordination ist sterisch begünstigt. Es gibt zwei Arten von Liganden (drei äquatoriale und zwei axiale). Das  $dsp^3$ -Orbital enthält das  $d_{z^2}$ -Orbital. Sie kommt im  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  und im  $[\text{SnCl}_5]^-$  vor.

Es gibt eine  $C_3$ -Achse und drei dazu senkrechte  $C_2$ -Achsen. Es gibt drei vertikale und eine horizontale Spiegelebene. Die Punktgruppe ist  $D_{3h}$ . Die axialen Liganden sind symmetrieabhängig, auch die äquatorialen Liganden sind symmetrieabhängig. Die axialen Liganden sind jedoch von äquatorialen symmetrieunabhängig, lassen sich also nicht durch Symmetrioperationen ineinander überführen.

#### Quadratisch pyramidale Koordination (qp)

Die quadratisch pyramidale Koordination ist entweder elektronisch begünstigt oder durch Chelat-Liganden erzwungen. Sie kommt etwa im  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$  vor. Das  $dsp^3$ -Orbital enthält das  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital.

Es gibt eine  $C_4$ -Achse. Es kommen vier  $\sigma_v$ -Ebenen hinzu, jedoch keine horizontale. Es folgt die Punktgruppe  $C_{4v}$ . Die vier basalen Liganden sind vom apikalen Liganden symmetrieunabhängig. Das Zentralatom liegt häufig zwischen der Ebene der vier basalen Liganden und dem apikalen Liganden.

### 3.3.7 Die Koordinationszahl 6

Die Koordinationszahl 6 kommt relativ häufig vor. Der wichtigste Koordinationspolyeder ist der Oktaeder, gelegentlich tritt das trigonale Prisma auf.

#### Oktaedrische Koordination

Es handelt sich um  $d^2sp^3$ -Hybridisierung mit dem  $d_{x^2-y^2}$ - und dem  $d_{z^2}$ -Orbital.

Der Oktaeder – grundsätzlich ein hochsymmetrisches Gebilde – wird fast immer durch elektronische (seltener durch sterische) Effekte verzerrt. Oktaedrische Koordination tritt im  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  und  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  auf. Verzerrte Varianten sind das trigonale Antiprisma (Dehnung entlang der  $C_3$ -Achse) und die quadratische Bipyramide (Dehnung entlang der  $C_4$ -Achse).

Die Achse höchster Zähligkeit ist hier die sechszählige Drehspiegelachse, die man sieht, wenn man entlang der Normalen einer Oktaederfläche schaut. Für die  $z$ -Achse wird jedoch eine der vierzähligen Drehachsen gewählt. Die Punktgruppe wird als  $O_h$  bezeichnet.

#### Trigonales Prisma

Es handelt sich um  $d^2sp^3$ -Hybridisierung mit dem  $d_{xz}$ - und dem  $d_{yz}$ -Orbital.

Das trigonale Prisma ist sterisch sehr ungünstig. Diese Koordination wird, wenn sie auftritt, fast immer durch entsprechende Chelat-Liganden erzwungen. Beispiele sind  $[\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3]$  und  $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$ .

## 3.4 Isomerie

Von Isomerie spricht man bei zwei Verbindungen mit gleicher Summenformel, aber unterschiedlicher Anordnung der Atome. Sie lässt sich unterscheiden zwischen Konstitutions- und Stereoisomerie. Im ersteren Fall sind die Atome unterschiedlich verbunden, im zweiten Fall unterscheidet sich nur ihre dreidimensionale Anordnung.

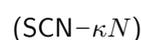
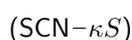
### 3.4.1 Ionisationsisomerie

Die Ionisationsisomerie tritt bei Komplexsalzen auf, in denen ein Ligand und ein Gegenion ihre Plätze vertauschen können. Ein Beispiel ist die Isomerie zwischen dem roten  $[\text{Co}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$  und dem violetten  $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ .

Ein Sonderfall ist die Hydratationsisomerie. Ein Beispiel ist die Isomerie zwischen  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$  (violett),  $[\text{CrCl}(\text{OH}_2)_5]\text{Cl}_2$  (grün) und  $[\text{CrCl}_2(\text{OH}_2)_4]\text{Cl}$  (grün).

### 3.4.2 Bindungs- oder Salzisomerie

Bindungsisomerie kann auftreten, wenn eine LEWIS-Base mit mehr als einem potentiellen Donoratom binden kann. Beispielsweise kann  $\text{CN}^-$  mit dem C-Atom binden (Cyanido-Ligand) oder mit dem N-Atom binden (Isocyanido-Ligand, meist bei Verbrückung). Ein anderes Beispiel ist  $\text{SCN}^-$ , das als Thiocyanato-Ligand (Donoratom: S) und als Isothiocyanato-Ligand (Donoratom: N) koordinieren kann. Für  $\text{NO}_2^-$  heißt der über N koordinierte Ligand Nitro, der über O koordinierte Ligand Nitrito. Um eine Unterscheidung auch in chemischen Formeln zu ermöglichen, wird das Donoratom mittels der  $\kappa$ -Nomenklatur angezeigt:



Die  $\kappa$ -Nomenklatur wird auch dann verwendet, wenn ein Chelat-Ligand auf ungewöhnliche Weise bindet, wie ein (en)-Ligand monodentat oder eine (edta)<sup>4-</sup>-Ligand nur über N:



### 3.4.3 Geometrische Isomerie

Bei quadratisch planaren und oktaedrischen Komplexen der Form  $ML_2L'_2$  oder  $ML_4L'_2$  können Liganden zueinander Winkel von  $90^\circ$  (*cis*) oder  $180^\circ$  (*trans*) einnehmen.

Bei oktaedrischen Komplexen der Form  $ML_3L'_3$  gibt es nur zwei Möglichkeiten der Anordnung. Entweder die drei gleichen Liganden befinden sich auf einer Begrenzungsfläche (facial, *fac*) oder sie befinden sich auf einem Halbkreis (meridional, *mer*).

### Sterische Effekte

Aus sterischen Gründen würde bei großen Liganden grundsätzlich die *trans*-Stellung bevorzugt.

### Optische Isomerie (Chiralität)

Ein Molekül ist chiral, wenn es mit seinem Spiegelbild nicht in Deckung gebracht werden kann. Die beiden Moleküle werden als Enantiomere bezeichnet und bilden in einer 1:1-Mischung ein racemisches Gemisch (Racemat).

Bei oktaedrischen Komplexen mit bidentaten Liganden gibt es  $\Delta/\Lambda$ -Isomerie. Um zu entscheiden, welches vorliegt, soll das Molekül so gezeichnet werden, dass sich die Rückräder in der Zeichnung nicht überlappen. Gehört das obige Donoratom zum gleichen Liganden wie das hinten links, so handelt es sich um das  $\Lambda$ -Isomer, gehört es zum gleichen Liganden wie das Donoratom hinten rechts, so handelt es sich um das  $\Delta$ -Isomer.

Chirale Moleküle zeigen niemals Inversions- oder Spiegelsymmetrie.

## 3.5 Koordinationschemie

### 3.5.1 Valenzstrukturtheorie (valence bond theory)

Die VB-Theorie wurde 1927 von HEITLER und LONDON begründet und erklärt (meist) die Geometrie (tetraedrisch oder quadratisch) und die magnetischen Eigenschaften (dia- oder paramagnetisch). Sie erklärt jedoch nicht die Farbe von Übergangsmetallkomplexen.

Forderungen der Theorie sind die Bildung von kovalenten Bindungen durch Überlappung von leeren Metallorbitalen (LEWIS-Säuren) mit gefüllten Orbitalen der Donoratome der Liganden (LEWIS-Basen). Das bedeutet, die Liganden müssen mindestens ein freies Elektronenpaar besitzen. Durch die Orbitalüberlappung entsteht eine Metall-Ligand-Bindung.

Um einen Komplex mit der VB-Theorie beschreiben zu können, müssen Zusammensetzung und magnetische Eigenschaften bekannt sein.

Die Theorie kann beispielsweise erklären, warum  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  ( $sp^3d^2$ , *high spin*, da viele ungepaarte Elektronen) vier ungepaarte Elektronen,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  ( $d^2sp^3$ , *low spin*, da wenige ungepaarte Elektronen) jedoch keine ungepaarten Elektronen aufweist. Nicht erklären kann die Theorie, warum der  $\text{F}^-$ -Komplex sich anders verhält als der  $\text{NH}_3$ -Komplex. Auch unerklärt bleibt, warum  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  quadratisch,  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  jedoch tetraedrisch ist.

Weiterhin ist nicht erklärbar, warum das magnetische Moment temperaturabhängig ist, warum Komplexe farbig sind (und andere spektroskopische Eigenschaften) oder welche Eigenschaften elektronisch angeregte Zustände haben. Die

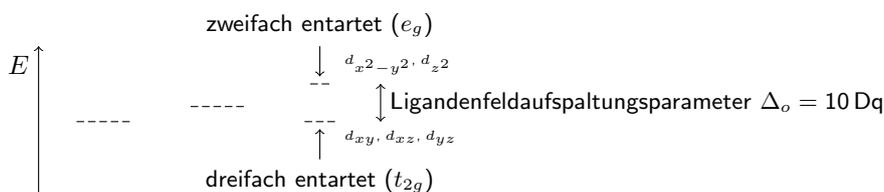
Theorie versagt auch sehr häufig bei der Vorhersage quadratisch-planarer Komplexe (etwa  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , welches jedoch streng genommen JAHN-TELLER-verzerrt oktaedrisch ist).

### 3.5.2 Ligandenfeldtheorie

Die Ligandenfeldtheorie betrachtet die Liganden als negative Punktladungen, die sich dem Zentralteilchen bis auf einen gewissen Gleichgewichtsabstand nähern. Dieser Gleichgewichtsabstand beruht gedanklich auf der repulsiven Wechselwirkung zwischen den Elektronen des Liganden und denen des Zentralteilchens. Die Bindung wird also hauptsächlich mithilfe einer Abstoßung erklärt.

#### Ligandenfeldtheoretische Betrachtung des Oktaeders

Die Punktgruppe des Oktaeders ist  $O_h$  ( $C_4$ ,  $i$ ,  $\sigma_h$ ,  $\sigma_v$ ). Ausgangspunkt sind die entarteten  $d$ -Orbitale:



Dabei bedeutet  $e$  zweifache Entartung,  $t$  dreifache Entartung,  $g$  Erhaltung der Inversionssymmetrie und die tiefgestellte 2, dass bei Drehung um die Hauptachse nicht (wie Oktaeder) Symmetrie, sondern Antisymmetrie folgt.

$10 Dq$  entsprechen dabei etwa  $8000 \frac{1}{\text{cm}} \dots 24000 \frac{1}{\text{cm}}$  oder  $1 \text{ eV} \dots 3 \text{ eV}$ . Dabei entsprechen  $83,6 \frac{1}{\text{cm}} \cdot 1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ . Sind die  $10 Dq$  dabei kleiner als die Spinpaarungsenergie, resultieren *high spin*-Komplexe. Sind sie größer, resultieren *low spin*-Komplexe. Die Spinpaarungsenergie hängt von Metall ab, beträgt jedoch in der Regel  $80 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \dots 250 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ .

Besonders günstig für oktaedrische Komplexe sind  $d^3$ - ( $3 \times (-4 Dq)$ ) und *low spin*- $d^6$ -Konfigurationen ( $6 \times (-4 Dq)$ , aber dreimal Spinpaarungsenergie). Die Ligandenfeldaufspaltung ist für Elemente der 4. Periode etwa 50 %, für Elemente der 5. Periode etwa 90 % größer als für Elemente der 3. Periode. Außerdem ist die Ligandenfeldaufspaltung umso größer, je größer die Ladung des Zentralteilchens ist. Allgemein werden deshalb *high spin*-Komplexe nur für  $3d$ -Elemente beobachtet.

#### Ligandenfeldtheoretische Betrachtung planar-quadratischer Komplexe

Die Punktgruppe des Quadrates ist  $D_{4h}$ . Da hier keine Liganden auf der  $z$ -Achse liegen, folgt gegenüber dem Oktaeder noch eine zusätzliche Aufspaltung der  $e_g$ -Orbitale, wobei das  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital stark angehoben, das  $d_{z^2}$ -Orbital abgesenkt wird. Die  $t_{2g}$ -Orbitale werden aufgespalten, wobei das  $d_{xy}$ -Orbital angehoben wird, da es zwischen den Achsen liegt, auf denen die Liganden liegen. Das  $d_{xz}$ - und das  $d_{yz}$ -Orbital werden abgesenkt.

Besonders günstig für quadratisch-planare Komplexe ist die  $d^8$ -Konfiguration ( $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ). Die Aufspaltung zwischen  $d_{xy}$  und  $d_{x^2-y^2}$  ist dabei sehr groß, sodass quadratisch-planare Komplexe grundsätzlich *low spin*-Konfiguration zeigen.

#### Elektronische Gründe für Verzerrungen des Oktaeders

Das Oktaeder kann sowohl entlang der  $C_4$ -Achse ( $z$ -Achse) als auch entlang der  $C_3$ -Achse verzerrt werden. Bei Verzerrung entlang der  $z$ -Achse gelangt man zur quadratischen (tetragonalen) Bipyramide, wobei die Anzahl der Symmetrieelemente verringert wird (Erniedrigung der Symmetrie). Das JAHN-TELLER-Theorem sagt aus, dass jedes nicht-lineare Molekülsystem in einem entarteten elektronischen Zustand mit unsymmetrischer Elektronenbesetzung instabil ist und den entarteten Zustand durch Erniedrigung der Symmetrie aufspaltet. Systeme mit symmetrischer

Elektronenbesetzung ( $d^3$ , *high spin*- $d^5$ , *low spin*- $d^6$ ,  $d^8$ ,  $d^{10}$ ) verzerren sich dagegen nicht. Das JAHN-TELLER-Theorem ermöglicht jedoch oft keine quantitative Aussage über Art und Betrag der Verzerrung.

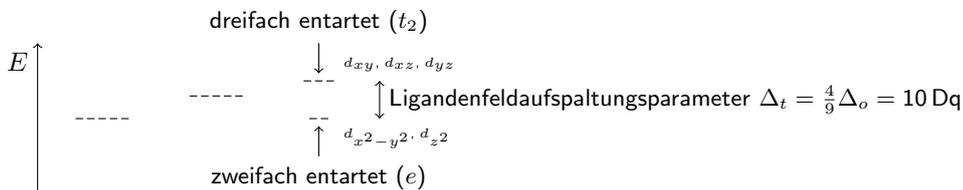
### Tetragonale Verzerrung des Oktaeders

Bei der Verzerrung entlang der  $z$ -Achse sind auf den Achsen liegende Orbitale stärker durch Wechselwirkungen mit den Liganden betroffen, sodass die Aufspaltung der  $e_g$ -Orbitale größer ist als die der  $t_{2g}$ -Orbitale.

Bei  $d^1$ - *low spin*- $d^4$  und *high spin*- $d^6$ -Konfigurationen tritt Stauchung, bei  $d^2$ - und *low spin*- $d^5$ -Konfigurationen Zerrung in  $z$ -Richtung auf. Bei *high spin*- $d^4$ -,  $d^7$ - und  $d^9$ -Konfigurationen kann dies mit dem JAHN-TELLER-Theorem nicht vorhergesagt werden. Wenn keine Vorhersage möglich ist, wird häufig Zerrung entlang der  $z$ -Achse beobachtet.

### Ligandenfeldtheoretische Betrachtung des Tetraeders

Durch die Annäherung der Liganden werden die  $d$ -Orbitale zwischen den Achsen energetisch angehoben, die  $d$ -Orbitale auf den Achsen abgesenkt.



Zu den Termsymbolen: Der Tetraeder weist kein Inversionszentrum auf, welches folglich auch nicht erhalten bleiben kann, sodass bei den Termsymbolen kein Index  $g$  auftaucht.

Aufgrund der geringen Aufspaltung im tetraedrischen Ligandenfeld, ist die Spinpaarungsenergie fast immer größer als der energetische Abstand zwischen den  $t_2$ - und den  $e$ -Orbitalen. Es treten praktisch ausschließlich *high spin*-Komplexe auf.

Verzerrungen des tetraedrischen Ligandenfeldes sind entsprechend dem JAHN-TELLER-Theorem ebenso möglich. Da hierbei jedoch die Aufspaltung wesentlich kleiner ist, ist auch das Ausmaß der Verzerrung wesentlich kleiner als beim Oktaeder.

Generell ist der Energiegewinn (Ligandenfeldstabilisierungsenergie) bei der Bildung des Tetraeders kleiner als beim Oktaeder (bei  $d^5$ - und  $d^{10}$ -Konfigurationen gibt es kein Unterschied). Tetraeder werden deshalb vor allem aus sterischen Gründen gebildet. Sterisch anspruchsvolle Liganden wie  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  oder Liganden, die wie  $\text{O}^{2-}$ - und  $\text{N}^{3-}$ -Liganden Mehrfachbindungen ausbilden, führen bei kleinen Zentralteilchen zu tetraedrischen Komplexen.

### 3.5.3 Magnetismus

Wird ein Stoff in ein Magnetfeld gebracht, so induziert das Magnetfeld einen Strom in der Probe, wodurch ein internes Magnetfeld entsteht. Ist dieses Magnetfeld parallel zum anliegenden Feld, so wird das äußere Magnetfeld gestärkt, die Probe wird in das Magnetfeld hineingezogen (Paramagnetismus). Ist es antiparallel, so wird das Magnetfeld geschwächt, die Probe aus dem Magnetfeld herausgedrückt (Diamagnetismus). Die Magnetisierung  $M$  ist dabei abhängig von der Suszeptibilität  $\chi$  und dem magnetischen Fluss  $H$  des anliegenden Feldes:

$$M = \chi \cdot H$$

Ist  $\chi$  kleiner als null, so ist die Probe diamagnetisch; ist es größer, so ist die Probe paramagnetisch. Die makroskopische Suszeptibilität  $\chi$  rührt vom mikroskopischen magnetischen Moment  $\mu$  her und ergibt sich nach

$$\chi_m = \mu^2 \cdot \frac{\mu_0 \cdot N_A^2}{3R \cdot T}$$

Das magnetische Moment kommt von den Elektronen, die sich um sich selbst und auf einer Bahn (Magnetquantenzahl  $m_l$ ) bewegt. Dabei ist das Bahnmoment zumindest für die  $3d$ -Elemente einigermaßen vernachlässigbar (*spin only*-Näherung, *spin only*-Werte).

$$\mu \approx \sqrt{n \cdot (n + 2)} \cdot \mu_B$$

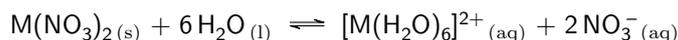
$$\mu \approx 2\sqrt{S \cdot (S + 1)} \cdot \mu_B$$

mit der Anzahl der ungepaarten Elektronen  $n$  oder dem Gesamtspin  $S$  der Elektronen. Dabei ist  $\mu_B$  das BOHRSCHE Magneton:

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

Anzahl ungepaarter Elektronen	magnetisches Moment
1	1,73 $\mu_B$
2	2,83 $\mu_B$
3	3,87 $\mu_B$
4	4,90 $\mu_B$

**Experiment** Metallsalze  $M(\text{NO}_3)_2$  werden in Wasser gelöst. Sie dissoziieren nach



und ergeben Lösungen verschiedener Farben.

Farbigkeit von  $d$ -Metallkomplexen kommt durch  $d$ - $d$ -Übergänge zustande. Deshalb werden bei  $\text{Zn}^{2+}$ - und  $\text{Ag}^+$ -Ionen keine Farben beobachtet. Dort sind alle  $d$ -Orbitale vollständig gefüllt,  $d$ - $d$ -Übergänge können also nicht stattfinden. Die Farbe ist von der Aufspaltung der  $d$ -Orbitale abhängig, wobei sich experimentell feststellen lässt, dass die Aufspaltung für  $\text{NH}_3$  größer als für  $\text{H}_2\text{O}$ , für (en) noch etwas größer als für  $\text{NH}_3$  ist.

### Auswahlregeln für optische Eigenschaften

- Spin-Verbot: Es sind nur Übergänge erlaubt, bei denen sich der Gesamtspin (die Anzahl der ungepaarten Elektronen) nicht ändert.
- Paritätsverbot (LAPORTE-Regel): Übergänge sind nur mit Paritätswechsel erlaubt (Wechsel von  $g$  nach  $u$  oder  $u$  nach  $g$ , keine  $s$ - $s$ -,  $p$ - $p$ -,  $d$ - $d$ -Übergänge). Es gilt für Oktaeder nicht in aller Strenge und ist für tetraedrische Komplexe nicht anwendbar, da diese keine Inversionssymmetrie aufweisen.
- Charge-Transfer-Übergänge sind möglich und treten beispielsweise bei  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  auf (LMCT, *ligand to metal charge transfer*, Ligand-zu-Metall-Übergang). Es gibt auch MLCT, beispielsweise im  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ , bei dem Elektronen vom  $\text{Fe}^{2+}$  in den Liganden übergehen.

## 3.6 Anwendungen der Komplexchemie

- Nachweis von (gefährlichen) Gasen ( $\text{CO}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ )
- Veränderung der Eigenschaften von Metallen (etwa Redoxpotential in der Cyanid-Laugerei) durch Liganden
- Metall-Komplexe in der Medizin
  - Desferal (Deferoxamin) gegen  $\text{Fe}^{3+}$ -Vergiftung

- Chelat-Therapie bei Schwermetallvergiftung
- Cisplatin (PEYRONES Salz: *cis*-[Pt(Cl)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]) als Cytostatikum gegen Lungen- und Hodenkrebs
- <sup>99m</sup>Tc zerfällt mit  $t_{1/2} = 6 \text{ h}$  unter Aussendung von 140 keV- $\gamma$ -Strahlung
- Katalyse (Rh-Komplexe für Hydrierungen und Hydroformylierungen) über andere Mechanismen
  - homogene Katalyse mit komplexen Katalysatoren und Edukten in Lösungen
  - heterogene Katalyse mit meist von Gasen an festen Katalysatoren
- Nanochemie
  - Metallkomplexe in der Materialwissenschaft als molekulare Drähte und Schalter
  - Nanodrähte
  - Nanomaschine

## 4 Übergangsmetalle

### 4.1 Lanthanoide

Als Lanthanoide Ln werden die dem Lanthan La folgenden 14 Elemente (<sub>58</sub>Ce mit  $4f^1$  bis <sub>71</sub>Ce mit  $4f^{14}$ ) bezeichnet. Die Lanthanoide bis ausschließlich zum Gadolinium werden als große Lanthanoide (in Ceriterde), die Lanthanoide ab dem Gadolinium als kleine Gadolinium (in Yttererde). Die Oxide der Lanthanoide sowie des Scandiums, des Yttriums und des Lanthans werden als seltene Erden bezeichnet. Die Trennung ist aufgrund der sehr ähnlichen Eigenschaften extrem schwierig. Sie wird heute durch Ionenaustausch unter Ausnutzung der sehr kleinen Differenzen im Ionenradius in Verbindung mit Komplexbildnern bewerkstelligt. Die Komplexe werden dann in die Chloride überführt und mittels Schmelzflusselektrolyse (oder Reduktion mit unedleren Metallen) reduziert. Alle Metalle sind sehr unedel ( $E_{\text{Ln}^{3+}|\text{Ln}}^\ominus = -2 \text{ V}$ ) und reagieren spontan mit O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und Säuren. Die stabilste Oxidationsstufe ist +3. Eu und Yb kommen auch in der Oxidationsstufe +2 vor, da hier ein halb- oder vollbesetztes  $4f$ -Niveau resultiert. Auch Sm und La können in dieser Oxidationsstufe stabilisiert werden. Der Radius nimmt vom La<sup>3+</sup> zum Lu<sup>3+</sup> immer weiter ab, da die  $f$ -Elektronen sehr diffus sind und die hinzukommenden Kernladungen nicht vollständig abschirmen können (Lanthanoidenkontraktion). Dies führt dazu, dass innerhalb einer  $d$ -Gruppe die  $3d$ - und die  $4d$ -Elemente einen sehr ähnlichen Radius haben.

#### Anwendungen der Lanthanoide

- Die Lanthanoide sind starke Reduktionsmittel.
- Sm<sup>2+</sup> wird in der organischen Synthese eingesetzt, um Aldehyde zu reduzieren oder C–C-Bindungen zu knüpfen.
- Ce versprüht bei Reibung Funken (Einsatz im Feuerzeug). Ce<sup>4+</sup> ist das einzige an der Luft stabile Ln<sup>4+</sup>-Ion und ein starkes Oxidationsmittel ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] zeigt sehr stabilen Titer).
- Einige Lanthanoide (Tb<sup>3+</sup> grün, Sm<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> rot) zeigen paritätsverbotene  $f$ - $f$ -Übergänge (unabhängig vom Liganden!) im sichtbaren Bereich. Eu<sup>2+</sup> zeigt abhängig vom Liganden unterschiedliche Farben (beliebt ist blau, da dann in Kombination mit den anderen Farben weiße Leuchtdioden hergestellt werden können).
- Lanthanoide haben ungepaarte Elektronen (Paramagnetismus). Sm und Nd werden in Permanentmagneten eingesetzt.
- Gd<sup>3+</sup>-Komplexe werden in der Magnetresonanztomografie als Kontrastmittel eingesetzt.

## 4.2 Actinoide

Die Actinoide sind die dem Actinium folgenden vierzehn Elemente ( ${}_{90}\text{Th} - {}_{103}\text{Lr}$ ). Die Actinoide verhalten sich chemisch anders als die Lanthanoide. Beispielsweise kommt Uran in den Oxidationsstufen +3, +4, +5, +6 vor. Das bekannteste Ion ist  $\text{UO}_2^{2+}$ .  ${}^{238}\text{U}$  hat eine natürliche Häufigkeit von 99,27 % und eine Halbwertszeit von  $4,5 \cdot 10^9$  a, schwach angereichertes Uran hat einen  ${}^{235}\text{U}$ -Anteil von 2 % . . 4 % (natürlich 0,27 %).

## 4.3 Gruppe 3

Die Elemente der Gruppe 3 verhalten sich von Reaktivität her ähnlich den Lanthanoiden.  $\text{Y}_2\text{O}_3$  wird in der  $\lambda$ -Sonde eingesetzt, um den  $\text{O}_2$ -Gehalt im Motor zu bestimmen. Yttrium-Aluminium-Granat (YAG) dient als Laserkristall für die RAMAN-Spektroskopie.  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  ist ein Hochtemperatursupraleiter ( $T_c = 93 \text{ K} > 77 \text{ K} = T_b(\text{N}_2)$ ).

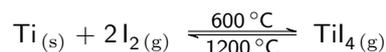
**Experiment** Ein Magnet wird mit  $\text{N}_2$  gekühlt und wird von YBCO abgestoßen. Im Zustand der Supraleitung werden Magnetfelder verdrängt, das innere Material bleibt feldfrei.

Verwendet werden Supraleiter zur Erzeugung starker Magnetfelder in Teilchenbeschleunigern und in der Kernspinresonanz.

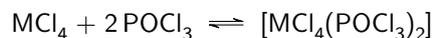
## 4.4 Gruppe 4

Die Gruppe 4 umfasst die Elemente Ti (1791 entdeckt), Zr (1789 entdeckt) und Hf (1923 entdeckt). Ti kommt als  $\text{TiO}_2$  (Rutil, Koordination 6:3),  $\text{FeTiO}_3$  (Ilmenit, hcp, Korund-Struktur) und  $\text{CaTiO}_3$  (Perowskit, ccp mit  $\text{Ca}^{2+}$  im Zentrum,  $\text{Ti}^{4+}$  in Ecken,  $\text{O}^{2-}$  auf Kanten) vor. Zr kommt als Zirkon  $\text{ZrSiO}_4$  oder Baddeleyit  $\text{ZrO}_2$  vor. Hf kommt nur in Gesellschaft von Zr vor mit einem Maximalgehalt von 1 % . . 5 %.

Direktreduktion von Ti mit Koks an Luft ist nicht möglich, da sonst Nitride und Carbide entstehen. Es wird industriell im KROLL-Prozess unter  $\text{N}_2$ -Ausschluss mit C und  $\text{Cl}_2$  in flüssiges  $\text{TiCl}_4$  überführt.  $\text{TiCl}_4$  wird dann mit Mg zu Ti reduziert. Aufreinigung erfolgt im VAN-ARKELE-DE-BOER-Verfahren in der Transportreaktion

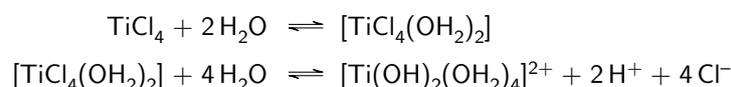


Zr und Hf werden analog in die Chloride überführt.  $\text{ZrCl}_4$  und  $\text{HfCl}_4$  sind als starke LEWIS-Säuren aufgrund von Verbrückung bei Raumtemperatur fest. Trennung erfolgt durch Reaktion mit der LEWIS-Base Phosphoroxychlorid nach:



Die gebildeten Komplexe haben unterschiedliche Siedetemperaturen und können deshalb durch fraktionierende Destillation getrennt werden. Abschließend werden die Komplexe zerstört und reduziert.

**Experiment** Eine  $\text{TiCl}_4$ -Flasche wird geöffnet. Es entweicht ein Rauch, den einen in der Umgebung liegenden pH-Streifen rot färbt.



Eingesetzt wird  $\text{TiO}_2$  als Pigment im Flugzeugbau,  $\text{ZrO}_2$  in Keramiken für Labortiegel, Zr in der  $\lambda$ -Sonde. Hf wird aufgrund des hohen Neutroneneinfangquerschnitts in Bremsstäben genutzt.

## 4.5 Gruppe 5

Vanadium V (vom Beinamen der nordischen Göttin Freya) kommt als  $VS_4$  und  $Pb_5(VO_4)_3Cl$  in der Natur vor und kann in Verbindungen in praktisch allen Farben vorkommen. Niob Nb (von Niobe, Tochter der Tantalus) und Tantal Ta (von der griechischen Sagengestalt Tantalus) kommen in der Natur immer als  $(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_6$  vergesellschaftet vor, weshalb die Reindarstellung erst 1907 gelang, obwohl die Elemente bereits 1801 (1802) entdeckt worden waren.

### 4.5.1 Vanadium

Vanadium	Phosphor
$VO_4^{3-}$	$PO_4^{3-}$
$VO_3^-$	$PO_3^-$
$V_2O_5$ bildet 3d-Festkörper	$P_2O_5$ bildet Dimere
$H_3VO_4$ gibt es nicht	$H_3PO_4$
$HVO_3$ gibt es nicht	$HPO_3$

ortho-Vanadat(V)  $VO_4^{3-}$  und Phosphat  $PO_4^{3-}$  sind Beispiele für tetraedrische Oxoanionen. Sie alle zeigen aufgrund der Mesomerie *ligand to metal charge transfer*-Effekte, die keinen Auswahlregeln unterliegen. Diese sind liegen bei vielen Ionen (besonders bei Hauptgruppenelementen als Zentralatomen) farblos, liegen jedoch bei  $VO_4^{3-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $MnO_4^-$ , ... im sichtbaren Bereich. Die Bildung von Oxoanionen ist bei hochgeladenen Zentralteilchen bevorzugt. Auch bei Zentralteilchen in der Oxidationsstufe +3 ist der reine  $H_2O$ -Komplex bereits nicht mehr stabil und teilweise stark sauer.

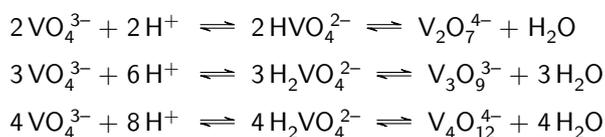
Die Reindarstellung von Vanadium erfolgt wie die des Titans nach dem VAN-ARKELE-DE-BOER-Verfahren (Reinigung mittels Transportreaktion).

**Experiment** Schwefelsaure  $(NH_4)_3VO_4$ -Lösung wird mit Zinkgranalien versetzt. Die orange Farbe ( $VO_4^{3-}$  farblos, aber  $V_{10}O_{28}^{6-}$  orange) ändert sich schrittweise in grün ( $[VO(OH_2)_5]^{4+}$  grün/blau), graugrün ( $[V(OH_2)_6]^{3+}$  graugrün) und schließlich türkis bis violett ( $[V(OH_2)_6]^{2+}$  violett).

Das Vanadyl-Ion  $[VO(OH_2)_5]^{4+}$ -Ion ist ein Beispiel eines Metallyl-Ions, in dem eine  $M=O$ -Bindung auftritt.

Anders als die anderen Elemente der Gruppe 5 zeigt V eine ausgeprägte Redoxchemie und tritt in vielen Oxidationszahlen aus.

Vanadate neigen in saurer Lösung zu Kondensation und bilden bereits unter  $pH = 13$  nach



Divanadat  $V_2O_7^{4-}$ , Trivanadat  $V_3O_9^{3-}$  und Tetravanadat  $V_4O_{12}^{4-}$ .

In den Polyvanadaten kann der Sauerstoff terminal in einer  $V=O$ -Bindung,  $\mu_2$ -verbrückend (kantenverknüpft) in einer  $V-O-V$ -Bindung sowie  $\mu_3$ - (flächenverknüpft) und  $\mu_4$ -verbrückend auftreten. Die Polyvanadate gehören zu den Isopolysäuren.

Isopolysäuren sind Sauerstoffsäuren der Übergangsmetalle, die nur eine Metallart enthalten und durch Kondensation der Metallationen in saurer Lösung entstehen. Sie sind aus ecken- oder kantenverknüpften Metalloxo-Oktaedern aufgebaut.

Heteropolysäuren sind den Isopolysäuren ähnliche Sauerstoffsäuren, in denen jedoch als Zentralatom ein Heteroatom (aus den Neben- oder Hauptgruppen) auftritt.

## 4.5.2 Niob und Tantal

Auch Nb und Ta können in niederen Oxidationsstufen auftreten, stabilisieren sich in entsprechenden Verbindungen jedoch über Cluster-Bildung (höhere molekulare Aggregate von Übergangsmetallverbindungen mit M–M-Bindungen). Ein Beispiel ist  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{4-}$ . Seit 2005 sind für Cr-Cluster sogar Chrom-Chrom-Fünffachbindungen bekannt.

## 4.6 Gruppe 6

Die Elemente der Gruppe 6 kommen in der Natur oxidisch vor: Eisen als Chromeisenstein  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  und Krokoit  $\text{PbCrO}_4$ , Molybdän als Molybdänglanz  $\text{MoS}_2$  (Ausnahme!) und Wulfenit  $\text{PbMoO}_4$ , Wolfram als Wolframit  $(\text{Mn,Fe})\text{WO}_4$  und Scheelit  $\text{CaWO}_4$ .

Die Darstellung von Chrom erfolgt durch Reduktion von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mit Al (Thermitverfahren) oder zusammen mit der von Eisen aus  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  durch Reduktion mit Koks zur Legierung Ferrochrom. Die Reduktion von reinem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mit Koks ist dagegen nicht möglich, hier würden Carbide gebildet.

Molybdän und Wolfram werden durch Reduktion der Oxide mit Wasserstoff ( $\text{MoS}_2$  vorher geröstet,  $\text{FeWO}_4$  alkalisch aufgeschlossen) dargestellt.

$\text{FeCr}_2\text{O}_4$  bildet einen Spinell (Mineral Spinell ist  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). Die Struktur ist deshalb so, dass die  $\text{O}^{2-}$ -Ionen eine kubisch dichteste Packung bilden. Die  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen füllen jede achte Tetraederlücke (vierfach koordiniert), die  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen die Hälfte der Oktaederlücken (sechsfach koordiniert). Weitere Beispiele für Spinelle sind  $\text{MnMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  und  $\text{CoCo}_2\text{O}_4$ .

Es gibt auch inverse Spinelle wie  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  und  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , in denen die  $\text{M}^{2+}$ -Ionen und die Hälfte der  $\text{M}^{3+}$ -Ionen in Oktaederlücken sitzen und die andere Hälfte der  $\text{M}^{3+}$ -Ionen in Tetraederlücken sitzt. Gegenüber dem Spinell tauschen also die zweiwertigen mit der Hälfte der dreiwertigen Ionen die Position.

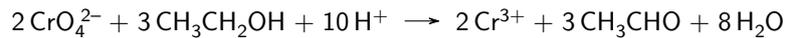
Bei Übergangsmetallen entscheidet die Ligandenfeldstabilisierungsenergie, ob ein normaler oder ein inverser Spinell gebildet wird. Da  $\text{O}^{2-}$  ein Schwachfeldligand ist, treten  $d^5$ -Konfigurationen als *high spin*-Komplexe auf. Es ist folglich bei  $d^5$ - wie bei  $d^{10}$ -Systemen indifferent, welche Koordination gewählt wird.

- Im Hausmannit  $\text{MnMnO}_4$  hat das  $\text{Mn}^{2+}$  aufgrund der  $d^5$ -Konfiguration keine Präferenz, das  $\text{Mn}^{3+}$ -Ion präferiert dagegen das Oktaederfeld. Es wird deshalb ein Spinell gebildet.
- Im Magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  hat das  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen keine Präferenz, das  $\text{Fe}^{2+}$ -Ion präferiert Oktaederlücken. Die  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen verdrängen deshalb die Hälfte der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen aus ihren Oktaederlücken und es wird ein inverser Spinell gebildet.
- Im  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  bevorzugen beide Ionen den Oktaeder,  $\text{Cr}^{3+}$  gewinnt jedoch 12 Dq,  $\text{Fe}^{2+}$  nur 4 Dq, sodass  $\text{Cr}^{3+}$  in die Oktaederlücken,  $\text{Fe}^{2+}$  in die Tetraederlücken geht.

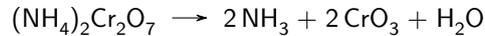
### 4.6.1 Chrom

Chrom kann in mehreren Oxidationsstufen auftreten.  $\text{Cr}^{2+}$  ist in wässriger Lösung kinetisch labil.  $\text{Cr}^{3+}$  ist in sauren Lösungen stabil, wird jedoch in alkalischer Lösung leicht zu  $\text{CrO}_4^{2-}$  oxidiert. Dagegen ist in saurer Lösung  $\text{CrO}_4^{2-}$  (beziehungsweise das dann vorliegende  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) ein starkes Oxidationsmittel. Das Salz  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ist in wässriger Lösung kinetisch inert und wird nur langsam durch sukzessiven Ligandenaustausch (Hydratationsisomerie) in den  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ -Komplex überführt.

**Experiment** Durch ein mit  $K_2CrO_4$  gefülltes Alkotest-Röhrchen wird  $CH_3CH_2OH$ -haltige Luft gepustet. Das gelbe Salz wandelt sich in ein grünes um.



**Experiment** Ammoniumdichromat  $(NH_4)_2Cr_2O_7$  wird thermisch zersetzt:



Der dabei entstehende  $NH_3$  verbrennt mit dem *in situ* hergestellten  $CrO_3$  zu  $N_2$  und  $Cr_2O_3$ .

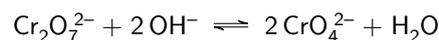
**Experiment** In eine  $NH_3$ - $O_2$ -Atmosphäre werden feine  $Cr_2O_3$ -Partikel eingebracht.  $NH_3$  verbrennt an den Partikeln (heterogene Katalyse an  $Cr_2O_3$ -Partikeln). Ein ähnlicher Aufbau wird im OSTWALD-Verfahren zur großtechnischen  $HNO_3$ -Herstellung genutzt:



In saurer Lösung reagiert Chromat(VI) zu Dichromat(VI):



in basischer Lösung läuft die Reaktion umgekehrt:



$Cr^{6+}$  hat einen Ionenradius von 26 pm und wird deshalb im Chromat/Dichromat nur vierfach koordiniert.

## Molybdän und Wolfram

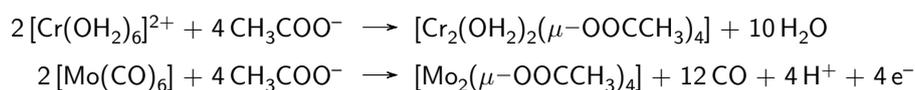
Dagegen haben  $Mo^{6+}$  und  $W^{6+}$  einen Ionenradius von 59 pm beziehungsweise 60 pm und werden deshalb sechsfach koordiniert. Im  $MoO_3$ - und  $WO_3$ -Festkörper ist das  $M^{6+}$ -Ion oktaederisch von  $O^{2-}$ -Ionen komplexiert.  $MoO_3$  bildet nach



wasserlösliche Spezies. Die Isopolyanionen ( $W_{36}O_{112}^{8-}$ ) werden unter anderem als Elektronenspeicher eingesetzt.

Die Verdampfungsenthalpien der Übergangsmetalle sind so hoch, dass Metall-Metall-Bindungen auftreten können.

Vierfachbindungen kommen beispielsweise im Chrom- oder Molybdänacetat vor:



Die Vierfachbindung wird hier zusätzlich durch die Verbrückung mit  $CH_3CO_2^-$ -Ionen stabilisiert.

Chrom wird zum Verchromen (mit Chromschwefelsäure  $CrO_3/H_2SO_4$ ), Molybdän als Schmiermittel (Molybdändisulfid  $MoS_2$ ) und Wolfram (Element W schmilzt bei 3410 °C) in Lampen und Heizungen verwendet.

## 4.7 Farbmittel

Farbmittel lassen sich in Farbstoffe (löslich) und Pigmente unterscheiden. Jährlich werden etwa  $0,2 \cdot 10^6$  t organische Pigmente und  $5,9 \cdot 10^6$  t anorganische Pigmente hergestellt.

Natürliche Pigmente sind Malachitgrün  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$ , Zinnober  $\text{HgS}$  und Cobaltblau  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  (THERNARDS Blau). Synthetische Pigmente sind Berliner Blau  $[\text{MFeFe}(\text{CN}_6)]_x$  (1704), Cadmiumgelb  $\text{CdS}$  (1818), Ultramarin (1825), rotes Eisenoxid  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , Titanweiß  $\text{TiO}_2$  (1916)...

Heute in Gebrauch sind Weißpigmente (meist  $\text{TiO}_2$ , auch  $\text{BaSO}_4$ ), Schwarzpigmente (meist  $\text{Ru}_3$ ) und Farbpigmente ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ).

Im  $\text{HgS}$ -Festkörper gibt es eine Bandlücke von 2,1 eV zwischen Valenz- und Leitungsband, im  $\text{CdS}$ -Festkörper eine von 2,6 eV.

Im Berliner Blau ist  $\text{Fe}^{2+}$  an das C-Atom eines  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  an das N-Atom desselben Liganden gebunden. Es kann zu einen Intervallenzübergang (Intermetallübergang) von  $\text{Fe}^{2+}$  zum  $\text{Fe}^{3+}$  kommen, was zu einer Absorption im gelben Bereich führt.

Ultramarin ist ein Natriumalumosilicat, bei dem in einen  $\text{SiO}_2$ -Gitter einige Si-Atome durch Al-Atome ersetzt sind, zum Ladungsausgleich kommen Na-Atome hinzu. Es handelt sich um ein Sodalith (Sonderfall der Zeolithe) der Formel  $\text{Na}_{4-x}[\text{Al}_{3-x}\text{Si}_{3+x}\text{O}_{12}]\text{S}_n$  mit Radikalanionen  $\text{S}_x^-$  ( $\text{S}_2^-$  gelb-grün,  $\text{S}_3^-$  blau,  $\text{S}_4^-$  rot). (Auch solvatisierte Elektronen können als Radikalanionen aufgefasst werden und sind intensiv gefärbt.)

Im Kupfer-Phthalocyanin (Pigment Blue 15) sind *ligand to metal charge transfer*-Übergänge sowie  $\pi - \pi^*$ -Übergänge für die blaue Farbe verantwortlich. Zehn Kristallmodifikationen sind bekannt, drei davon ( $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\epsilon$ ) werden großtechnisch produziert. Sie unterscheiden sich leicht in der Färbung.

## 4.8 Gruppe 7

Die Elemente der Gruppe 7 (insbesondere Tc und Re) haben zwar ähnliche Eigenschaften, sind jedoch für Übergangsmetalle äußerst unterschiedlich. Mn kommt mit 0,1 % sehr viel in der Erdkruste vor, Re nur mit 0,7 ppb (wie Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) und Tc (radioaktiv) praktisch nicht vor. Heute ist jedoch auf der Erde mehr Tc vorhanden als Re, da es ein Spaltprodukt bei der Kernspaltung ist.

Re fällt beim Rösten von  $\text{MoS}_2$  an, wobei  $\text{Re}_2\text{O}_7$  entsteht, welches als Molekül bei 300 °C schmilzt und bei 360 °C siedet.

Die höherwertigen Homologen bilden hauptsächlich  $\text{MO}_4^-$ -Ionen.

### 4.8.1 Mangan

Mn kommt als Pyrolusit  $\text{MnO}_2$  (Braunstein), Manganit  $\text{MnO}(\text{OH})$ , Hausmannit  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (normaler Spinell) und Rhodonit  $\text{CaMn}_4\text{Si}_5\text{O}_{15}$  vor.

Mn wird in der Regel nicht als Element dargestellt. Es reicht deshalb die Reduktion mit unedleren Metallen, wobei das Metalloxid und eine Mn-haltige Legierung gebildet wird.

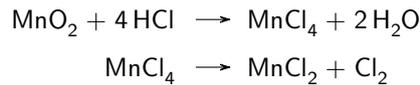
Mangan kommt in der Natur hauptsächlich in den Oxidationsstufen +2, +4 und +7 vor. In wässriger Lösung bilden  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen  $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ -Komplexe und die  $\text{Mn}^{5+}$ -,  $\text{Mn}^{6+}$ - und  $\text{Mn}^{7+}$ -Ionen  $\text{MnO}_4^{3-}$ -,  $\text{MnO}_4^{2-}$ - und  $\text{MnO}_4^-$ -Komplexionen.

**Experiment**  $\text{Mn}^{2+}$  wird mit  $\text{BiO}_3^-$  zur Reaktion gebracht. Die farblose Lösung färbt sich rosa, rötlich, tiefrot, später violett.



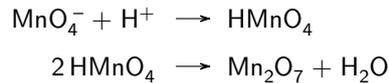
$\text{Mn}^{2+}$ -Ionen weisen durch spin- und paritätsverbotene  $d-d$ -Übergänge eine zarte Rosafärbung auf. Durch Erniedrigung der Symmetrie haben die Übergänge jedoch eine verbleibende Restwahrscheinlichkeit.

In saurer Lösung ist  $\text{MnO}_2$  ein starkes Oxidationsmittel. Zugabe von  $\text{HCl}$  (37 %) im Überschuss führt zu:



Im Alkalischen reagiert  $\text{Mn}^{2+}$  dagegen bereits mit Luftsauerstoff zu  $\text{MnO}_2$ .

**Experiment** Permanganat wird mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt.



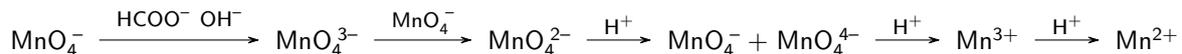
$\text{Mn}_2\text{O}_7$  ist eine grüne Flüssigkeit (erstarrt bei  $6^\circ\text{C}$ ). Ein mit Ethanol getränktes Tuch entzündet sich bei Kontakt mit dem  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  spontan:



**Experiment** Permanganat wird mit Wasserstoffperoxid zur Reaktion gebracht



**Experiment** Chemisches Chamäleon (Versuch original von SCHEELE)



Permanganat ( $\text{MnO}_4^-$ ) ist violett,  $\text{MnO}_4^{2-}$  grün,  $\text{MnO}_4^{3-}$  blau,  $\text{MnO}_4^{4-}$  gelbbraun,  $\text{Mn}^{3+}$  rot und  $\text{Mn}^{2+}$  zartrosa.

## 4.8.2 Rhenium

Rhenium kommt als  $\text{Re}_2\text{O}_7$  molekulares Rheniumheptaoxid (eckenverknüpfte Tetraeder) sowie als  $\text{ReO}_3$  (ähnlich der Perowskit-Struktur von  $\text{CaTiO}_4$  nur ohne  $\text{Ca}^{2+}$ ) vor.

$\text{Re}_2\text{O}_7$  reagiert mit Wasser zum  $\text{ReO}_4^-$  (Perrhenat), welches im Unterschied zum  $\text{MnO}_4^-$  farblos ist.

## 4.9 Gruppen 8-10

Die Gruppen 8 bis 10 werden in der Regel nicht in die Fe-Triade (Fe, Ru, Os), die Co-Triade (Co, Rh, Ir) und die Ni-Triade (Ni, Pd, Pt) eingeteilt, sondern in die Fe-Gruppe (Fe, Co, Ni: ferromagnetisch, unedel) und in die Pt-Metalle (Ru, Rh, Ir, Os, Ir, Pt) eingeteilt.

### 4.9.1 Eisengruppe

#### Ferromagnetismus

Ferromagnetismus ist eine Eigenschaft von Festkörpern. Es handelt sich dabei um eine kollektive Ausrichtung paramagnetischer Momente (Spins). Voraussetzung sind Atome mit magnetischem Moment (ungepaarte Elektronen) und ein entsprechendes Kristallgitter. Die Ferromagnetizität folgt dem CURIE-WEISS-Gesetz.

$$\chi_m = \frac{C}{T - T_C}$$

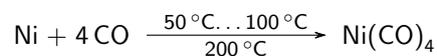
Oberhalb seiner CURIE-Temperatur  $T_C$  verliert ein Stoff seine ferromagnetischen Eigenschaften und ist nur noch paramagnetisch.

Innerhalb der WEISSschen Bezirke liegt parallele Spin-Ausrichtung bereits ohne äußeres Magnetfeld vor. Bei Anlegen eines äußeren Magnetfeldes erfolgt Ausrichtung der WEISSschen Bezirke bis zum Punkt der magnetischen Sättigung. Der Effekt der neuen Ausrichtung bleibt auch nach Entfernen des äußeren Magnetfeldes in gewissem Ausmaß erhalten. Dies wird als Restmagnetisierung oder Remanenz bezeichnet. Trägt man die Magnetisierung gegen das äußere Magnetfeld an, erhält man die sogenannte Hystereseschleifen.

### Vorkommen und Darstellung

Fe kommt als  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Ocker) vor; Co als  $\text{CoAsS}$  (Kobaltglanz, analog  $\text{FeS}_2$ ),  $\text{Co}_3\text{S}_4$ ; Ni als  $\text{NiS}$  und  $\text{NiAs}$ .

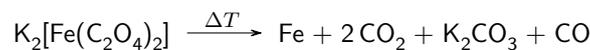
Co und Ni werden aus den Sulfiden durch Rösten und Reduktion mit Koks hergestellt. Reinigung der beiden Elemente erfolgt mittels Elektrolyse oder für Ni nach dem MOND-Verfahren (kurzes O in Mond):



### Eisen

Fe kann im Labormaßstab mit  $\text{H}_2$  oder Al reduziert werden.

**Experiment** Eine Reduktion nach



liefert feinverteiltes Eisen, welches pyrophor ist (spontane Entzündung an der Luft).

Die industrielle Darstellung von Fe erfolgt nach dem Hochofenprozess, wobei pro Tag etwa 1000 t ... 1500 t Eisen (Fe, 3,5% ... 4,5% C, < 2% P, 0,5% ... 3% Si, 0,2% ... 5% Mn, S) und Schlacke ( $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) anfallen und auch Carbide  $\text{Fe}_3\text{C}$  gebildet werden.

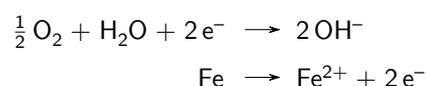
Die Reinigung erfolgt mit dem Sauerstoffaufblasverfahren. Ein Teil des Eisens wird dabei oxidiert, welches als Oxidationsmittel seinerseits die Verunreinigungen oxidiert. Diese können dann entfernt werden.

Bis  $768^\circ\text{C}$  ist  $\alpha$ -Eisen ferromagnetisch, darüber paramagnetisch (früher fälschlich als  $\beta$ -Eisen bezeichnet), ab  $916^\circ\text{C}$  liegt  $\gamma$ -Eisen vor, ab  $1401^\circ\text{C}$   $\delta$ -Eisen.

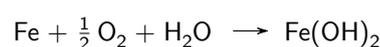
Je mehr Kohlenstoff in einem Eisen vorliegt, desto spröder (aber auch härter) ist er. Die Löslichkeit von Kohlenstoff in Eisen hängt von der speziellen Struktur des Eisens ab. Stahl hat einen Kohlenstoffgehalt von weniger 2,1%. Je nach Verwendungszweck können Cr, Mn, W (Härte); Ni, V (Zähigkeit); Mo (Festigkeit); Cr (Korrosionsschutz); Cu, Cr (Wärmebeständigkeit) zugesetzt werden. V2A-Stahl besteht zu 71% aus Fe, 20% aus Cr und 8% Ni.

Eisen ist beständig in  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{CO}_2$ -frei), an  $\text{O}_2$  ( $\text{H}_2\text{O}$ -frei),  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (beide  $\text{H}_2\text{O}$ -frei). Nicht beständig ist es in verdünnten Säuren.

An feuchter  $\text{CO}_2$ -haltiger Luft reagiert Fe nach



also brutto:



und danach zu



Es gelten die Redoxpotentiale

$$E^\circ(\text{O}_2|\text{H}_2\text{O}) = +1,23 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{O}_2|\text{OH}^-) = +0,40 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_3|\text{Fe}(\text{OH})_2) = -0,56 \text{ V} ,$$

sodass Eisen in basischer Lösung wesentlich leichter oxidiert werden kann als in saurer.  $\text{Fe}^{3+}$ -Salze sind in schwachen Säuren nicht beständig und neigen zur Kondensation.

$\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  bilden fast ausschließlich *high spin*-Komplexe, Ausnahmen sind Komplexe mit Liganden wie Phenanthrolin, Bipyridin und Cyanid (*low spin*).

Nachweisen lässt sich  $\text{Fe}^{2+}$  mit  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  mit  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , wobei in beiden Fällen Berliner Blau mit  $\text{Fe}^{2+}$ -C-N- $\text{Fe}^{3+}$ -Bindungen gebildet wird. Dieses hat aufgrund von  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ -Übergängen eine intensiv blaue Farbe.

Eisen ist essentiell für die meisten Lebewesen, da es im Hämoglobin für den Sauerstofftransport sorgt (beziehungsweise für Elektronentransport in Eisen-Schwefel-Clustern).

**Experiment** Sympathetische Tinte.  $\text{CoCl}_2$  wird in  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und als Tinte benutzt. Die getrocknete Schrift ist praktisch nicht zu erkennen. Beim Erhitzen tritt eine blaue Farbe hervor. Erklärung: Im zuerst vorliegenden  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_2$ -Komplex ist der *d-d*-Übergang LAPORTE-verboden, im in der Hitze gebildeten  $[\text{CoCl}_2(\text{OH}_2)]$  liegt kein Inversionszentrum vor, deshalb gilt das LAPORTE-Verbot nicht streng.

## Cobalt

Cobalt kommt im Vitamin  $\text{B}_{12}$  (Cobalamin) vor (2,5 mg beim erwachsenen Menschen). Cobalamin ist damit die einzige bekannte metallorganische Verbindung (Verbindung mit M-C-Bindung) in der Natur. Es ist wichtig für das Zellwachstum, die Zellbildung und den Abbau ungeradzahliger Fettsäuren.

## Nickel

Nickel kann als  $d^8$ -System oktaedrische (schwache und kleine Liganden; grün, blau bis violett), quadratisch-planare (starke Liganden oder solche, die die Anordnung sterisch erzwingen; gelb, rot) und tetraedrische (Halogenide; blau) Komplexe bilden.

Verwendet wird es aufgrund der Korrosionsbeständigkeit in Münzen und als Katalysator für Hydrierungen (heterogene Katalyse durch  $\text{H}_2$ -Aktivierung).

### 4.9.2 Platinmetalle

Entdeckt wurden die Platinmetalle (bis auf das Platin selbst) erst im ersten Jahrzehnt des 19. Jahrhundert (Ru sogar erst 1944). Die Platinmetalle kommen in primären Lagerstätten (mit Fe, Cr, Ni, Cu) vor. In Fällen, in denen durch Verwitterung die leichten Bestandteile der primären Lagerstätten abgetragen wurden, spricht man von sekundären Lagerstätten. Sie enthalten die Platinmetalle in gediegener Form in relativ hoher Konzentration.

Die Gewinnung erfolgt einerseits aus dem Anodenschlamm der Cu- und Ni-Erze beziehungsweise nasschemisch: Zuerst wird mit Königswasser aufgeschlossen, wobei  $[\text{AuCl}_4]^-$ ,  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{PtCl}_6]^{4-}$  in Lösung gehen. AgCl, Ru, Os, Rh und

Ir bleiben als Rückstand und werden zunächst mit  $\text{NaHSO}_4$  oxidierend aufgeschlossen, wobei sich  $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$  löst. Os, Ru und Ir müssen durch alkalischen Aufschluss mit  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{O}_2$  getrennt werden.  $\text{IrO}_2$  verbleibt als Rückstand,  $\text{RuO}_4^{2-}$  und *cis*- $[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$  werden in lösliche Verbindungen überführt. Abschließend werden die Metalle wieder reduziert (thermische Zersetzung für Pd und Pt, Reduktion mit  $\text{H}_2$  für die anderen).

Die Platinmetalle sind sehr edel (hohe Redoxpotentiale) und unterscheiden sich in diesem Punkt stark von den leichten Homologen. Weiterhin bemerkenswert ist die hohe Dichte (Os/Ir haben mit  $2,26 \cdot 10^4 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$  die höchste Dichte aller Elemente). Allgemein sind die *5d*-Platinmetalle edler als die *4d*-Homologen. Außerdem steigt die Edelheit von der Gruppe 8 bis zur Gruppe 10 an.  $\text{PtF}_6$  ist als Oxidationsmittel stark genug, um Xe zu  $\text{XeF}_2$  und  $\text{O}_2$  zu  $\text{O}_2^+$  zu oxidieren. Die höchste Oxidationsstufe erreicht  $\text{OsO}_4$ .

Verwendet werden die Platinmetalle zur Abscheidung mittels elektrolytischer Abscheidung auf Trägermaterialien. Pt und Ir ermöglichen die Herstellung korrosionsfreier Werkstoffe (Tiegel, Elektroden, Laborgeräte). Außerdem verwendet werden sie als Katalysatoren (sowohl heterogen als auch homogen).

### Experiment DÖBEREINER-Feuerzeug

Ein Palladiumkatalysator wird auch bei der Herstellung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  genutzt. Er dient dabei zu Hydrierung eines Anthrachinonderivats. Chinone spielen auch in der Natur als Redox-Coenzyme eine große Rolle. Das gebildete hydrierte Chinon (genauer: ein Anthrahydrochinonderivat) wird durch  $\text{O}_2$  zurückoxidiert, wobei  $\text{H}_2\text{O}_2$  entsteht. Meist wird als Anthrahydrochinonderivat ein Alkylrest an einen Ring angefügt, um die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zu erhöhen, was bei der Abtrennung des Katalysators vom  $\text{H}_2\text{O}_2$  (in  $\text{H}_2\text{O}$ -Phase) von Nutzen ist.

Katalysatoren spielen neben der chemischen Synthese auch beim Umweltschutz eine Rolle (Abgaskatalysator, das  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$  und unverbranntes Benzin in weniger umweltschädliche Verbindungen umwandelt). Abgaskatalysatoren werden erst seit wenigen Jahrzehnten genutzt. Vorher waren diese aufgrund des Tetraethylblei-Zusatzes (eingesetzt als Antiklopfmittel, ist aber Katalysatorgift) im Benzin auch nicht denkbar. Der Formkörper des Katalysators ist ein Magnesiumaluminiumsilicat (Cordierit-Struktur), welches den eigentlichen Katalysator geträgert wird. Pro Kraftfahrzeug sind etwa 2 g Edelmetall verbaut. Der geregelte Dreiwegekatalysator stellt die Luftzufuhr so ein, dass eine möglichst vollständige Umsetzung von  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$  und  $\text{C}_x\text{H}_y$  erfolgt.

Neben der Verwendung der Metalle in der heterogenen Katalyse spielen Platinmetallverbindungen (Rh, Pd, Ru, Ir) als homogene Katalysatoren eine große Rolle. Chlortris(triphenylphosphan)rhodium(I)  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  wurde von G. WILKINSON entdeckt und als Katalysator eingesetzt.

Os wird selten als homogener Katalysator eingesetzt, da  $\text{OsO}_4$  stark oxidierend, sehr flüchtig und krebserregend ist. Auch Pt wird in der heterogenen Katalyse (noch) eher selten eingesetzt.

Das Cisplatin  $[\text{Pt}(\text{Cl})_2(\text{NH}_3)_2]$  selbst reagiert mit der DNA nicht, nur die hydrolysierte Verbindung  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  reagiert. Cisplatin wird deshalb in  $\text{NaCl}$ -Lösung gehandelt, damit genug Zeit für den Transport in die Krebszellen bleibt.

## 4.10 Gruppe 11 – Münzmetalle

Kupfer hat das chemische Symbol Cu, Silber Ag und Gold Au. Cu und Ag kommen hauptsächlich in Glänzen vor (auch in anderen Mineralien wie dem Malachit  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ , sehr selten gediegen). In den Glänzen  $\text{M}_2\text{S}$  bildet häufig das  $\text{S}^{2-}$ -Ion eine kubisch dichteste Packung, die  $\text{M}^+$ -Ionen besetzen meist die Tetraederlücken.

Gold kommt in der Natur gediegen vor. Das Vorkommen in Form von Nuggets lieferte Anlass zu Goldrauschen:

- 1843 Kalifornien
- 1851 New South Wales (Australien)

- 1900 Alaska

Das größte in Australien gefundene Nugget (Welcome Stranger) hat eine Masse von 71 kg.

Die Gewinnung von Gold und Silber erfolgt mit  $\text{CN}^-$ -Laugerei, wobei die linearen Dicyanidometallate(I)  $[\text{M}(\text{CN})_2]^-$  gebildet werden. Die gediegenen Metalle werden dabei durch  $\text{O}_2$  (Druckluft) zu den Metall(I)-Komplexen oxidiert, die  $\text{S}^{2-}$ -Verbindungen zu  $\text{SO}_4^{2-}$ . Die Metallkomplexe werden anschließend mit elementarem Zink nach

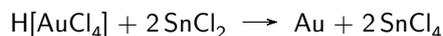


reduziert und elektrolytisch gereinigt (MÖBIUS-Prozess für Silber, WOHLWILL-Prozess für Gold). Auflösung und Abscheidung sind dabei vom Potential abhängig (unedlere Metalle werden nicht abgeschieden, edlere gar nicht erst aufgelöst). Die raffinierten Metalle (Feinmetalle) haben in der Regel eine Reinheit von etwa 99,99%.

Die Farbe der Gruppe-11-Elemente kommt vom energetischen Abstand zwischen den  $(n-1)d^{10}$ - und den  $ns^1$ -Orbitalen (2,3 eV (540 nm) für Kupfer, 4,0 eV für Silber, 3,0 eV für Gold (413 nm)).

Die positiven Oxidationsstufen der Gruppe-11-Metalle werden meist nur gebildet, wenn Stabilisierung durch Komplexbildung möglich ist.

**Experiment** Tetrachloridogold(III)-säure wird mit Zinn(II)-chlorid reduziert. Das dabei nach



entstehende kolloidale Gold erscheint purpur-farben. Diese Eigenschaft, dass kolloidales Gold eine andere Farbe hat, wird zur Färbung von Gläsern und zur Markierung von Proteinen genutzt.

Legierungen der Münzmetalle werden für Münzen (Bronze, Messing), Schmuck (Gold und Silber in Legierungen mit Palladium und Platin). Kupfer wird aufgrund der Korrosionsbeständigkeit auch für Rohrleitungen verwendet.

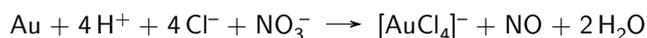
Alle Münzmetalle bilden Metall(I)-Verbindungen, die für  $\text{Ag}^+$  in wässriger Lösung stabil sind, jedoch für  $\text{Cu}^+$  ( $E^\circ(\text{Cu}^+|\text{Cu}) = +0,52\text{ V}$ ,  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^+) = +0,15\text{ V}$ ) und  $\text{Au}^+$  ( $E^\circ(\text{Au}^+|\text{Au}) = +1,69\text{ V}$ ,  $E^\circ(\text{Au}^{3+}|\text{Au}^+) = +1,40\text{ V}$ ) in wässriger Lösung disproportionieren.

Komplexverbindungen der  $\text{M}^+$ -Ionen ( $d^{10}$ ) sind linear koordiniert (Koordinationszahl 2).  $\text{Cu}^+$  bildet mit starken Liganden ( $\text{CN}^-$ ) auch tetraedrische Komplexe.  $\text{M}^{3+}$ -Ionen bilden quadratisch planare Komplexe,  $\text{M}^{2+}$ -Ionen stark tetragonal JAHN-TELLER-verzerrt oktaedrische Komplexe wie  $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  und  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ .

Im  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  sind vier  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle komplex an das  $\text{Cu}^{2+}$  gebunden, das fünfte über H-Brücken an das  $\text{SO}_4^{2-}$ . Beim Trocknen entstehen nacheinander  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuSO}_4 \cdot 0\text{H}_2\text{O}$ . Mit Wasser wird wieder  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  gebildet (Indikator).

Innerhalb der Silberhalogenide steigt die Kovalenz der Bindung, die Löslichkeit sinkt und es kommt zu einer Farbvertiefung (weiß zu gelblich). Außerdem nimmt die Lichtempfindlichkeit zu.

$\text{H}[\text{AuCl}_4]$  kann aus  $\text{AuCl}_3$  und  $\text{HCl}$  sowie aus  $\text{Au}$  und  $\text{HCl}/\text{HNO}_3$  nach



gebildet.  $\text{AuCl}_3$  bildet wie  $\text{AlCl}_3$  Dimere, die jedoch quadratisch (nicht tetraedrisch) koordiniert sind. Gold(I)-Verbindungen (hohe Bindungsaffinität zu S) haben in der Medizin beispielsweise als Therapeutika gegen Polyarthritits Bedeutung (Aureothiobernsteinsäure – ausgehend von Butandisäure wird ein H-Atom einer Methylengruppe durch einen SAu-Rest ersetzt).

## 4.11 Gruppe 12

Zink, Cadmium und Quecksilber kommen alle als Sulfide  $\text{ZnS}$  (kubische Zinkblende = Sphalerit, oberhalb von  $1020\text{ }^\circ\text{C}$  als hexagonales Wurtzit),  $\text{CdS}$  und  $\text{HgS}$  vor, Zink und Cadmium zusätzlich als Carbonate  $\text{ZnCO}_3$  und  $\text{CdCO}_3$ ,

Quecksilber gelegentlich auch gediegen als Hg.

Die Darstellung erfolgt aus den Sulfiden durch Rösten, aus den Carbonaten durch thermische Zersetzung. Die dabei entstehenden Oxide werden dann mit CO reduziert. Da Cadmium häufig mit Zink zusammen vorkommt, müssen die Metalle nach der Reduktion noch getrennt werden. Dies geschieht durch Destillation ( $T_b(\text{Zn}) = 908\text{ °C}$ ,  $T_b(\text{Cd}) = 767\text{ °C}$ ).

Die Reaktivität der Gruppe-12-Metalle lässt sich mit der der Erdalkalimetalle vergleichen. Bevorzugt wird die Oxidationsstufe +2, Quecksilber gibt es auch in der Oxidationsstufe +1 als  $\text{Hg}_2^{2+}$ . Die Redoxpotentiale sind

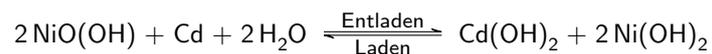
$$E^\ominus(\text{Hg}^{2+}|\text{Hg}_2^{2+}) = +0,91\text{ V}$$

$$E^\ominus(\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}) = +0,79\text{ V}$$

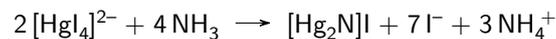
Die Bildung von  $\text{Hg}_2^{2+}$ -Ionen erklärt sich aus der Instabilität der halbgefüllten 6s-Orbitale und der energetischen Absenkung bei Ausbildung einer  $\sigma$ -Bindung ( $\text{Hg}^+$  weist einige Analogien zu H $\cdot$  auf).

Zinksulfid wird dotiert mit Lanthanoiden als Lumineszenzfarbstoff eingesetzt, wobei das Zinksulfid eine Matrix bildet, in der Übergangsmetalle angeregt werden. Reines Zinksulfid wird als Weißpigment eingesetzt, mit elementarem Zink dotiert als Gelb-Pigment.

CdS spielt als Pigment eine Rolle und CdTe wird in Photovoltaikanlagen verwendet. Außerdem findet es in Ni/Cd-Akkumulatoren Anwendung.



Quecksilber(II)-Verbindungen haben eher kovalenten Charakter (Ausnahme:  $\text{HgF}_2$ , mildes Fluorierungsmittel). In Komplexverbindungen kommen die Koordinationszahlen 2  $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  (linear) und 4  $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  (tetraedrisch) vor.  $\text{HgI}_2$  und  $\text{HgCl}_2$  sind in fester Phase kovalent, wobei  $\text{HgCl}_2$  bei  $280\text{ °C}$  schmilzt und bei  $303\text{ °C}$  siedet. Frisch gefälltes  $\alpha\text{-HgI}_2$  ist rot, oberhalb von  $127\text{ °C}$  wandelt es sich in das beständigere gelbe  $\beta\text{-HgI}_2$  um.  $\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$  und  $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$  werden als Thermochrome eingesetzt,  $[\text{HgI}_4]^{2-}$  wird als Nachweisreagens für  $\text{NH}_3$  genutzt, wobei nach



die MILLIONSche Base  $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{OH}$  oder ihr Salz  $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{I}$  gebildet wird.

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  wird als Kalomel (schönes Schwarz) bezeichnet, da beim Versetzen mit Ammoniak schwarzes Quecksilber ausfällt (Disproportionierung). Die Kalomel-Elektrode wird als Referenz (beispielsweise in der Cyclovoltammetrie) genutzt.