

# Übergangsmetalle und Komplexe

## Zwei Arten der Gruppenzählung im Periodensystem:

Das ältere System zählt die Nebengruppen nach der Anzahl der Valenzelektronen, zu denen *s-* und *d*-Elektronen gehören:

- Die Elemente der 3. NG (Sc, Y, La, Ac) haben zwei *s*- und ein *d*-Elektron (= 3 Valenzelektronen).
- Die Elemente der 7. NG (Mn, Tc, Re) haben zwei *s*- und fünf *d*-Elektronen (= 7 Valenzelektronen).

- In der 8. NG stehen in jeder Periode gleich drei Elemente nebeneinander. Es sind die ursprünglichen „Übergangselemente“ von Mendeleev. Hierbei unterscheidet sich die erste Reihe Fe, Co, Ni („Eisenmetalle“) recht erheblich von den übrigen sechs „Platinmetallen“.
- Die Elemente Cu, Ag, Au bilden die 1. NG. Da hier das d-Niveau komplett gefüllt ist, zählt nur ein s-Elektron als Valenzelektron.
- Die Elemente Zn, Cd, Hg bilden die 2. NG. Auch hier zählen nur die beiden s-Elektronen als Valenzelektronen.

- Das neuere System zählt alle Gruppen des Periodensystems von links nach rechts.
- Es beginnt mit den Alkalimetallen (1.Gruppe) und endet mit den Edelgasen (18.Gruppe).
- Die Nebengruppenelemente bilden die 3.-12.Gruppe.
- Trotzdem macht das alte System wenigstens teilweise Sinn, den von der 2.-7.NG lässt sich aus der Gruppennummer die höchstmögliche Oxidationszahl der Elemente unter normalen Bedingungen ablesen.

- *Alle* Übergangselemente sind *Metalle*.
- Sie bilden häufig stabile *Komplexe* und können meist in verschiedenen Oxidationsstufen auftreten.
- Einige von ihnen bilden farbige Ionen und zeigen Paramagnetismus.
- Die meisten Elemente zeigen gute elektrische Leitfähigkeit.
- Sie sind ziemlich *hart*, oft *spröde* und haben *hohe Schmelz- und Siedepunkte*.
- Ausnahmen sind Zn, Cd und Hg. Diese sind weich und haben niedrige Schmelzpunkte.

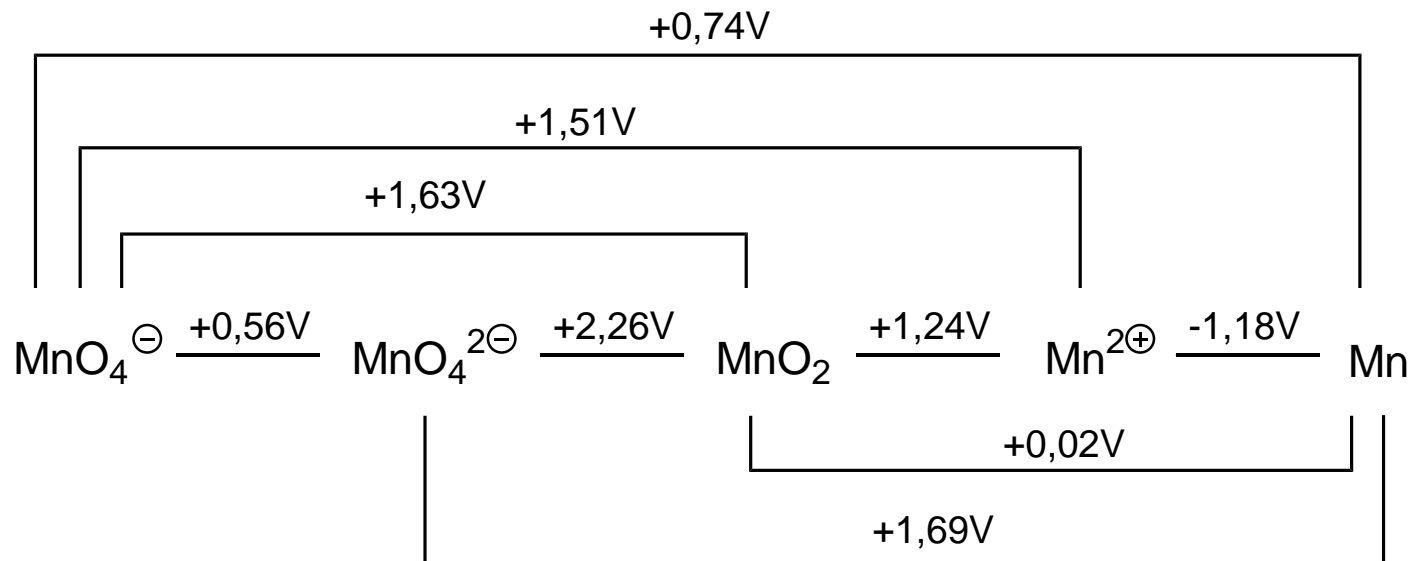
- Die mittleren Glieder einer Übergangsreihe kommen in einer grösseren Zahl verschiedener Oxidationsstufen vor als die Anfangs- und Endglieder. Die höchsten Oxidationsstufen erreichen die Elemente nur gegenüber den stark elektronegativen Elementen Cl, O und F. Die Oxidationszahl +8 wird nur von Os und Ru ( $\text{OsO}_4$  und  $\text{RuO}_4$ ) erreicht.
- Ab der 9. Gruppe (mittlere Reihe der 8. NG) zeichnet sich die Tendenz ab, nicht mehr alle d-Elektronen zur Bindungsbildung heranzuziehen.
- Die Elemente am Ende der d-Reihe (Zn, Cd, Hg) mit der Konfiguration  $(n-1)d^{10} ns^2$  lassen sich nur noch bis zur Stufe +2 oxidieren.

- Das ist ebenso wie die Bevorzugung der Oxidationsstufe +1 bei Silber Ag und Gold Au ein Zeichen für die besondere Stabilität der vollbesetzten d-Schale.
- Der Wechsel der Oxidationstufen kann häufig recht leicht erfolgen. Das ist die Ursache für das Auftreten von Fehlstellen in Festkörpern, die *nicht* dem Gesetz der konstanten Proportionen gehorchen deshalb nichtstöchiometrische (*nichtdaltonide*) bzw. *berthollide* Verbindungen genannt werden. In solchen Verbindungen liegen oft Ionen des gleichen Elements in unterschiedlichen Oxidationsstufen nebeneinander vor und ihre Zusammensetzung hängt von den Herstellungsbedingungen ab (z.B  $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ ,  $\text{Na}_{0.3}\text{MoO}_3$ ).

# Oxidationszahlen der Übergangsmetalle

Periode	Elemente									
4.	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
	3	(2) 3 <b>4</b>	(2) 3 4 <b>5</b>	(2) <b>3</b> (4) (5) <b>6</b>	<b>2</b> (3) <b>4</b> (5) 6 <b>7</b>	<b>2</b> <b>3</b> (4) (6)	<b>2</b> <b>3</b> (4)	<b>2</b> <b>3</b> (3)	1 <b>2</b>	<b>2</b>
5.	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
	<b>3</b>	(2) (3) <b>4</b>	(2) (3) (4) <b>5</b>	(2) (3) (4) (5) <b>6</b>	(4) 6 7	2 3 4 (5) 6 (7) (8)	(2) 3 4 (6)	<b>2</b> 4	<b>1</b> 2 (3)	2
6.	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
	<b>3</b>	(3) <b>4</b>	(3) (4) <b>5</b>	(2) (3) (4) (5) <b>6</b>	(3) (4) (5) 6 7	(2) (3) (4) (5) 6 7 8	3 4 (6)	<b>2</b> <b>4</b>	1 3	1 <b>2</b>

# Potenzialdiagramm des Mangans und seiner Verbindungen in saurer Lösung



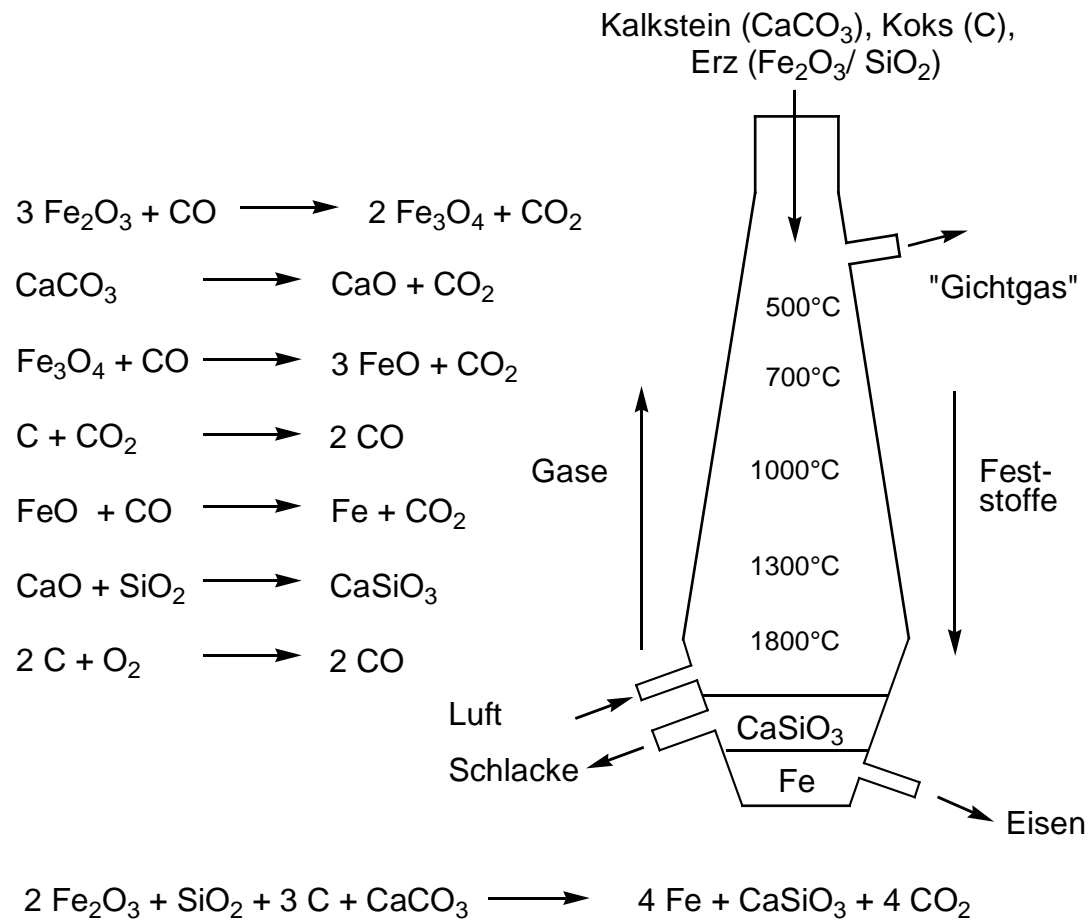
Bei den sogenannten *inneren Übergangselementen* werden die 4f- und 5f-Zustände der *drittäussersten* Schale besetzt. Es sind die *Lanthaniden* oder „*Seltenen Erdmetalle*“ (Ce-Lu, Ordnungszahl 58-71) und die *Actiniden* (Th-Lr, Ordnungszahl 90-103).

*Lanthaniden-Kontraktion*: Zwischen den Elementen Lanthan (OZ 57) und Hafnium (OZ 72) werden im PSE die 14 Lanthanidenelemente eingeschoben, bei denen die sieben 4f-Orbitale – also innenliegende Orbitale – besetzt werden. Weil sich gleichzeitig pro Elektron die Kernladungszahl um eins erhöht, ergibt sich eine stetige Abnahme der Atom bzw. Ionengrösse.

Die Auswirkungen der Lanthaniden-Kontraktion zeigen die folgenden Beispiele:

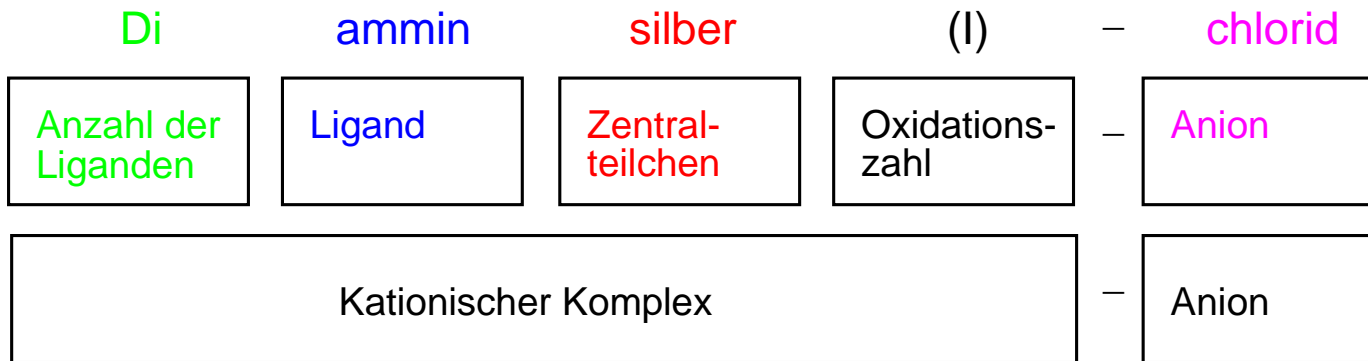
- $\text{Lu}^{3+}$  hat mit 85 pm einen kleineren Atomradius als  $\text{Y}^{3+}$  (92 pm).
- Hf, Ta, W und Re besitzen fast die gleichen Radien wie ihre Homologen Zr, Nb, Mo und Tc. Hieraus ergibt sich eine grosse Ähnlichkeit in den Eigenschaften der Elemente.

# Hochofenprozess zur Eisengewinnung

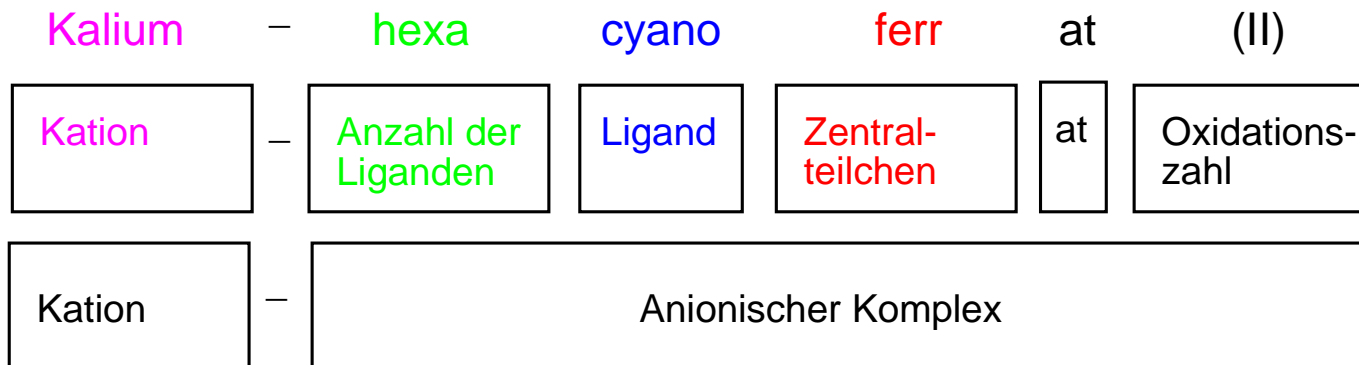


- *Komplexe* heissen Verbindungen, die ein **Zentralteilchen** (Atom, Ion) enthalten, das von **Liganden** (Ionen, neutrale Moleküle oder Molekülonen) umgeben ist. *Durch die Komplexbildung verlieren die Komplexbausteine ihre spezifischen Eigenschaften.* Komplexe besitzen häufig charakteristische Farben.
- Die Zahl der Liganden, die das Zentralteilchen umgeben, ist die **Koordinationszahl** (KZ). Die Position, die ein Ligand in einem Komplex einnehmen kann, heisst **Koordinationsstelle**. **Konfiguration** nennt man die räumliche Anordnung in einem Komplex.

**Kationischer Komplex:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$**



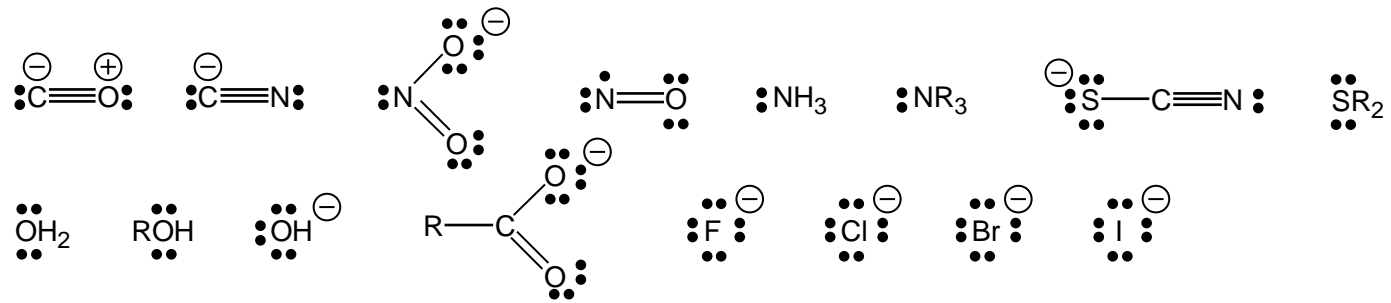
**Anionischer Komplex:  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$**



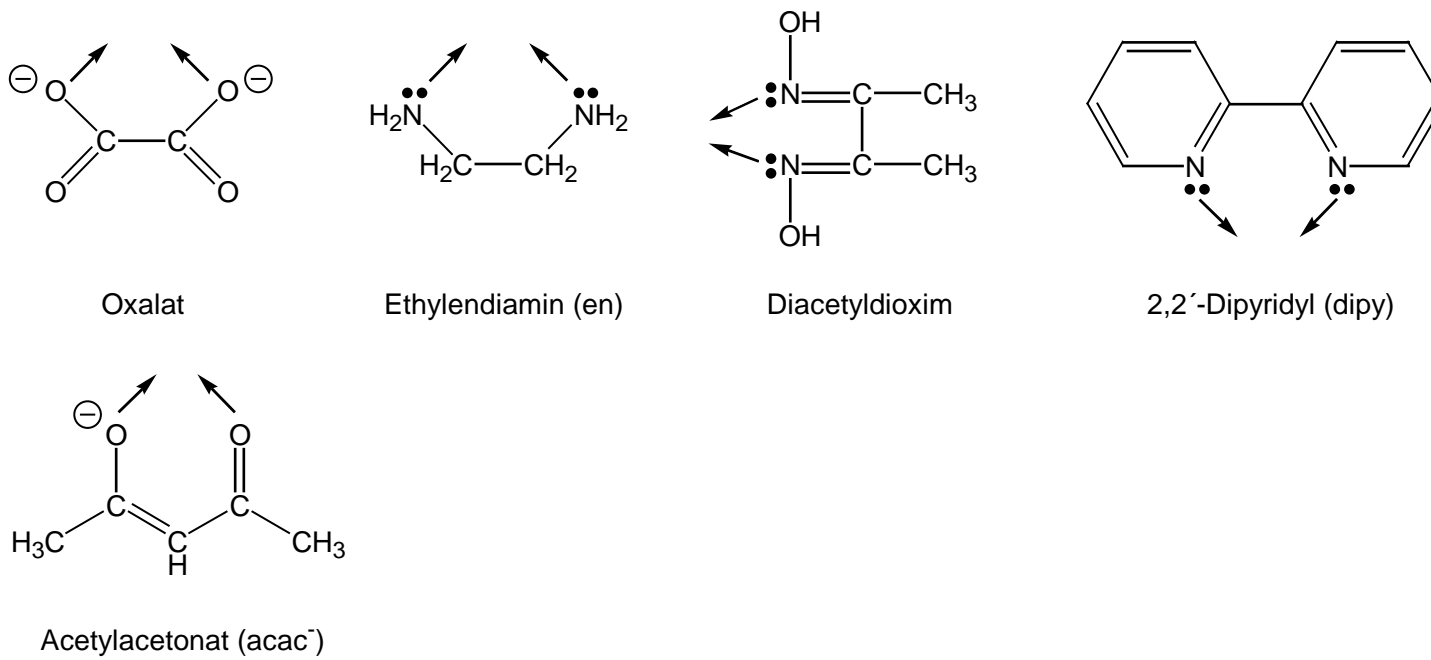
Die Zahl der freien Kationen bzw. Anionen der Komplexe wird nicht bezeichnet. Sie ergibt sich aus der Ladung der Komplexe.

- Besetzt ein Ligand *eine* Koordinationsstelle, so heisst er einzhnig. Besetzt er *mehrere* Koordinationstellen am gleichen Zentralatom, so spricht man von einem mehrzahnigen Liganden oder **Chelatliganden**. Die zugehörigen Komplexe nennt man **Chelatkomplexe**.
- Komplexe mit Chelatliganden sind im Allgemeinen stabiler als solche mit einzhnigen Liganden. Besonders stabil sind Komplexe, in denen fünfgliedrige Ringsysteme mit Chelatliganden gebildet werden. Diese Erscheinung ist als **Chelateffekt** bekannt. Der Effekt wird mit einer Entropiezunahme des Systems (Komplex *und* Umgebung) bei der Substitution von einzhnigen durch mehrzahnige Liganden erklärt.

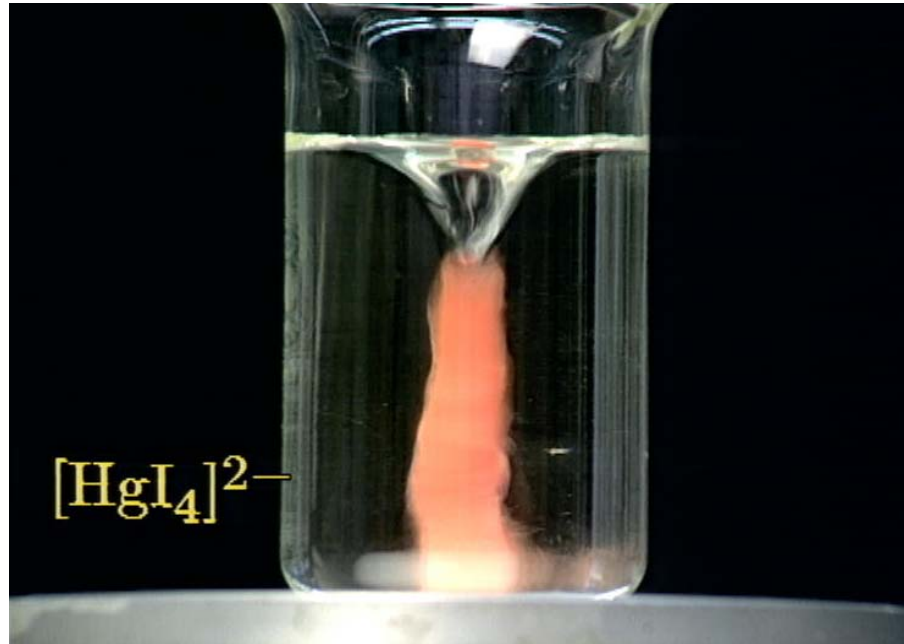
Einzähnige Liganden



Zweizähnige Liganden

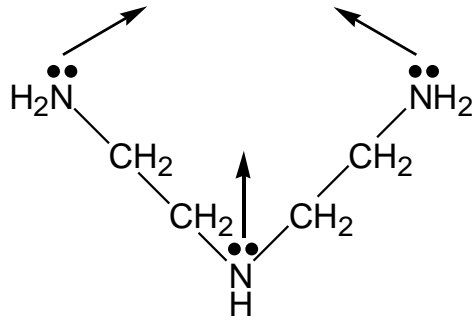


## Iodokomplexe des Quecksilbers



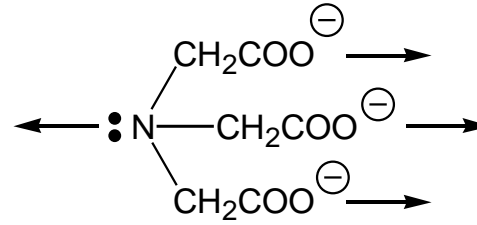
<https://www.cci.ethz.ch/mainpic.html?picnum=-1&control=0&language=0&ismovie=1&expnum=170>

Dreizähniger Ligand



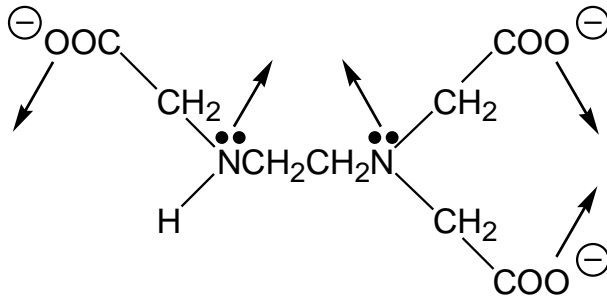
Diethylentriamin (dien)

Vierzähniger Ligand



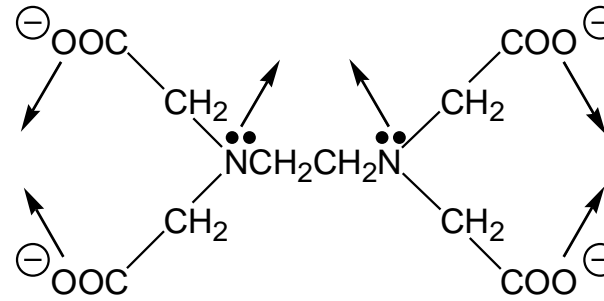
Anion der Nitilotriessigsäure

Fünzfähniger Ligand



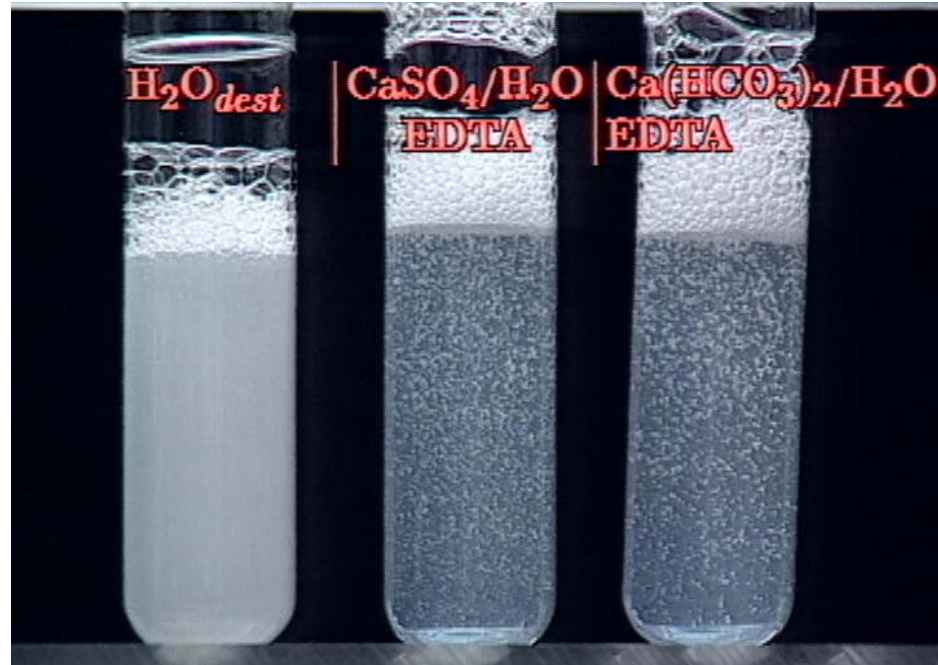
Anion der Ethylendiamin-  
triessigsäure

Sechszähniger Ligand



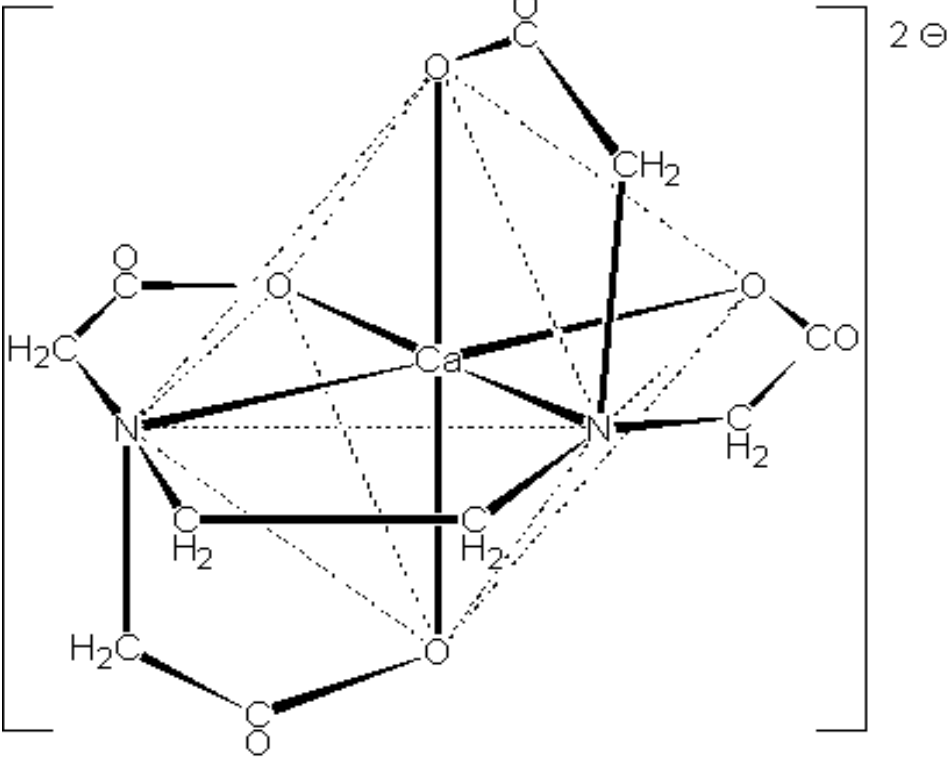
Anion der Ethylendiamin-  
tetraessigsäure (EDTA)

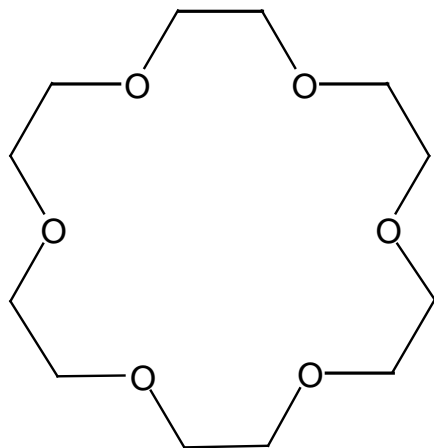
## Wasserhärte und Enthärtung



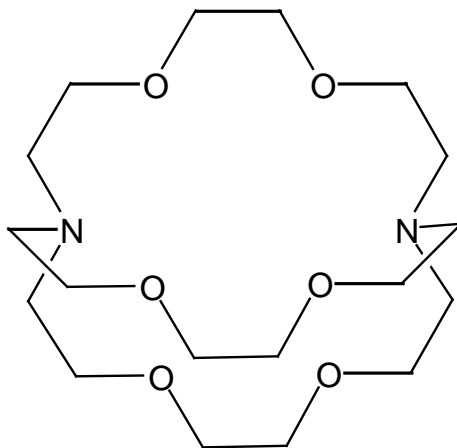
<https://www.cci.ethz.ch/mainpic.html?picnum=-1&control=0&language=0&ismovie=1&expnum=10>

# Calcium-EDTA-Komplex

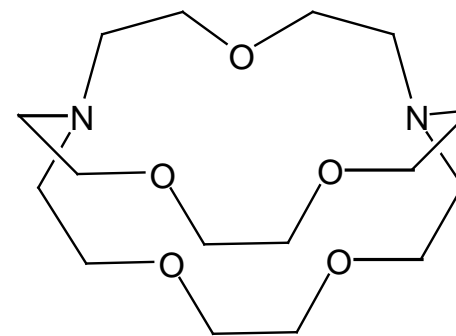




18-Krone-6

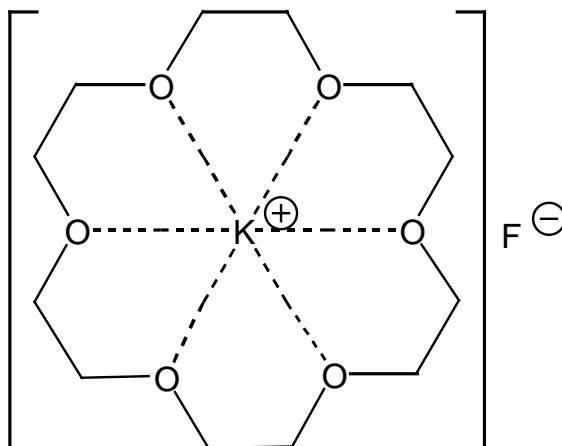


C222



C221

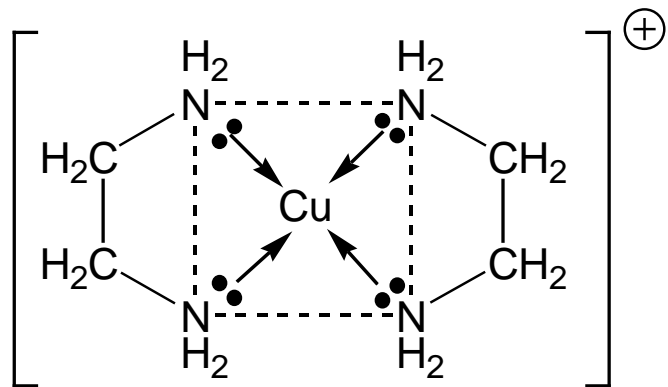
Kronenetherkomplex des KF  
(Dieses Salz ist in  $\text{CHCl}_3$  löslich.)



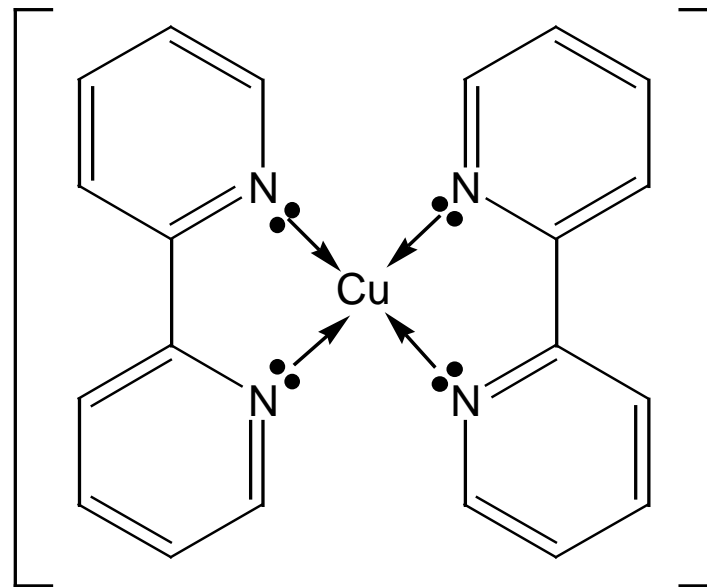
## Kronenetherkomplex des Kaliums



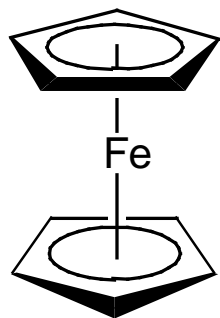
<https://www.cci.ethz.ch/mainpic.html?picnum=-1&control=0&language=0&ismovie=1&expnum=168>



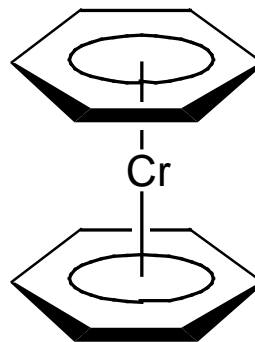
$[\text{Cu}(\text{en})_2]^+$



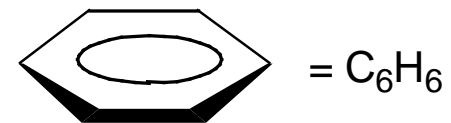
$[\text{Cu}(\text{dipy})_2]^+$


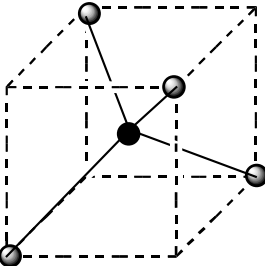
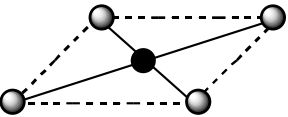
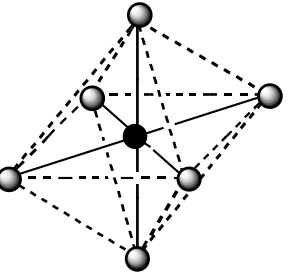


Ferrocen



Dibenzolchrom

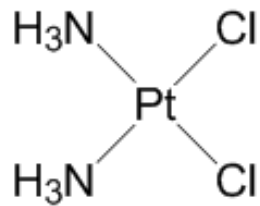


KZ	Räumliche Anordnung der Liganden	Beispiele
2	 <p>linear</p>	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ , $[\text{AuCl}_2]^-$ , $[\text{CuCl}_2]^-$
4	 <p>tetraedrisch</p>	$[\text{BeF}_4]^{2-}$ , $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ , $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ , $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ $[\text{FeCl}_4]^-$ , $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ , $[\text{NiCl}_4]^{2-}$
4	 <p>quadratisch-planar</p>	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$ , $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ , $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , $[\text{AuF}_4]^-$
6	 <p>oktaedrisch</p>	$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , $[\text{PtCl}_6]^{2-}$

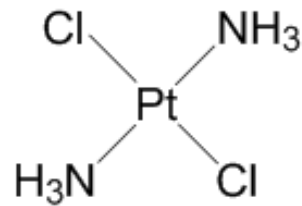
# Stereoisomerie an Komplexen

## *Cis-trans*-Isomerie

quadratisch-planar



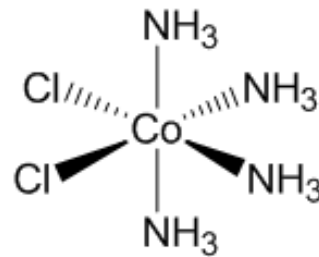
cis



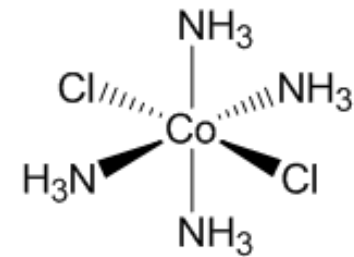
trans

"Cisplatin"  
Zytostatikum

oktaedrisch

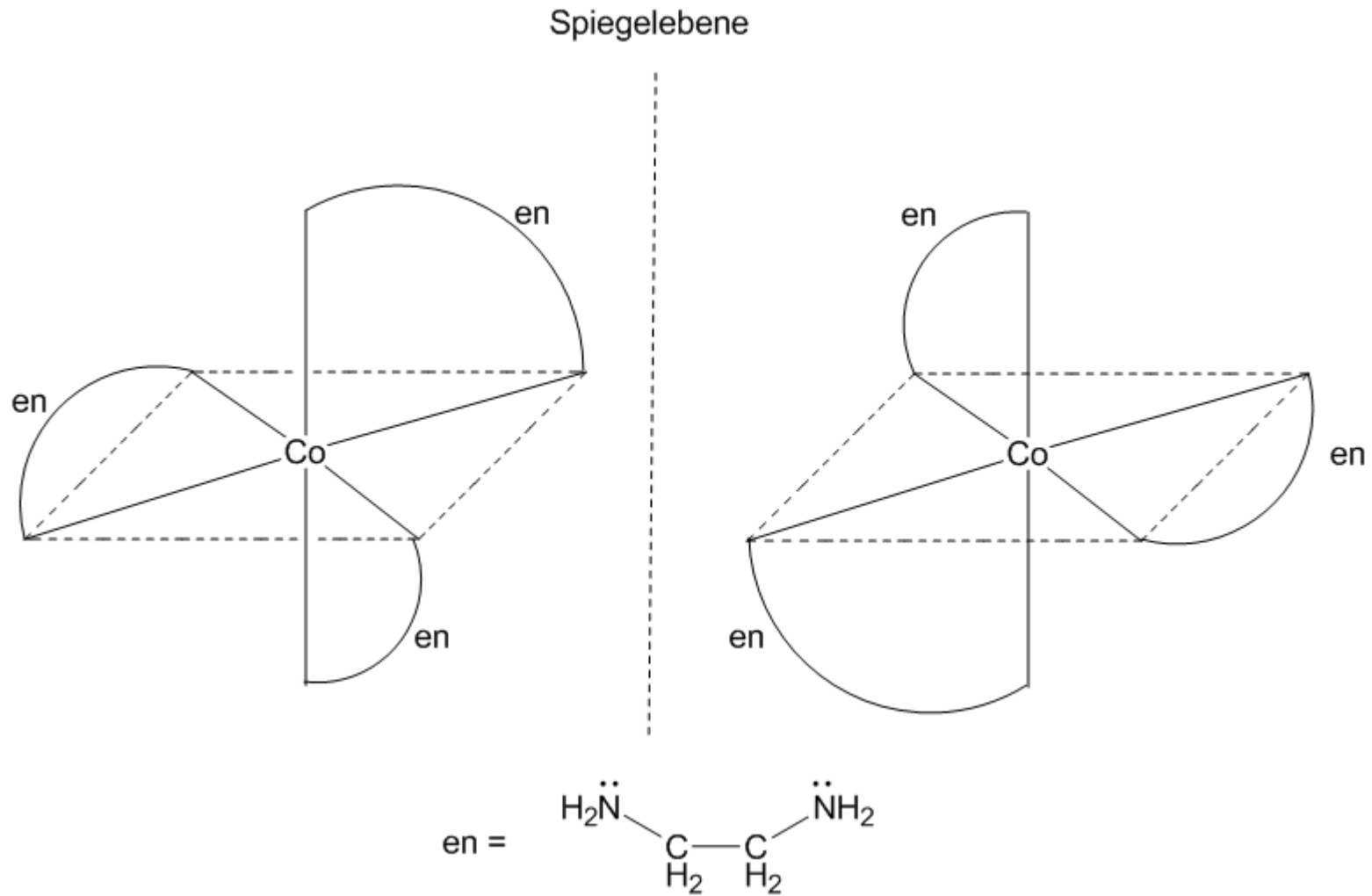


cis



trans

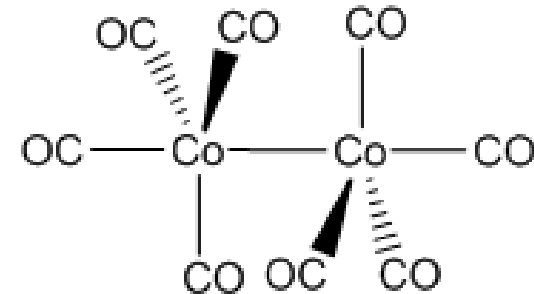
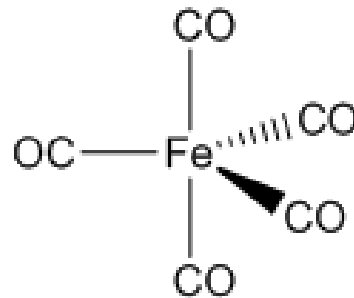
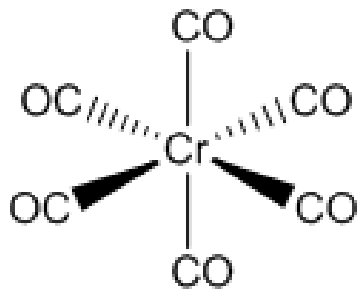
# Enantiomere oktaedrische Komplexe



# 18-Elektronen-Regel

Mit den von den Liganden zur Verfügung gestellten Elektronenpaaren wird in der Valenzschale des Zentralatoms eine Zahl von 18 Elektronen erreicht. Die geometrische Anordnung in solchen Komplexen entspricht den Voraussagen des VSEPR-Modells

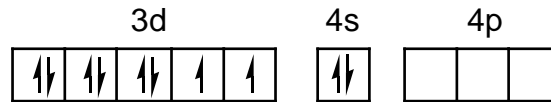
Beispiele:



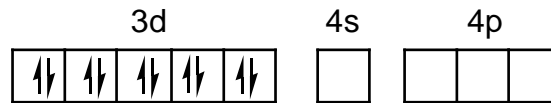
Die Regel gilt vor allem für Metalle in niedrigen Oxidationszuständen.

# 18-Elektronen-Regel am Beispiel von Ni(CO)<sub>4</sub>

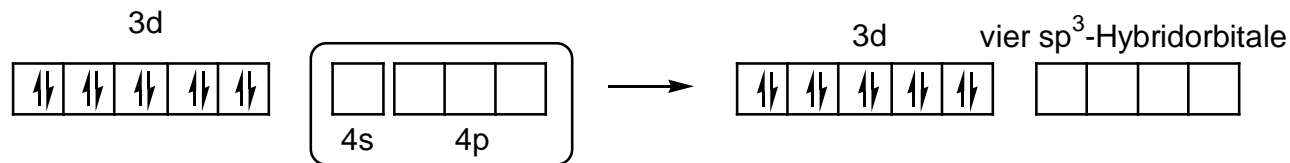
a) Grundzustand des Nickelatoms: Ni(0)



b) Bei der Komplexbildung kann man einen angeregten Zustand dadurch konstruieren, dass die beiden Elektronen des 4s-AO mit jeweils antiparallelem Spin in die beiden einfach besetzten d-AO eingebaut werden. Angeregter Zustand Ni(0)\*:



c) Es können nun das 4s-AO und die drei 4p-AO zu vier gleichwertigen sp<sup>3</sup>-Hybridorbitalen gemischt werden, um den Tetraederwinkel von 109°28' zu erreichen.

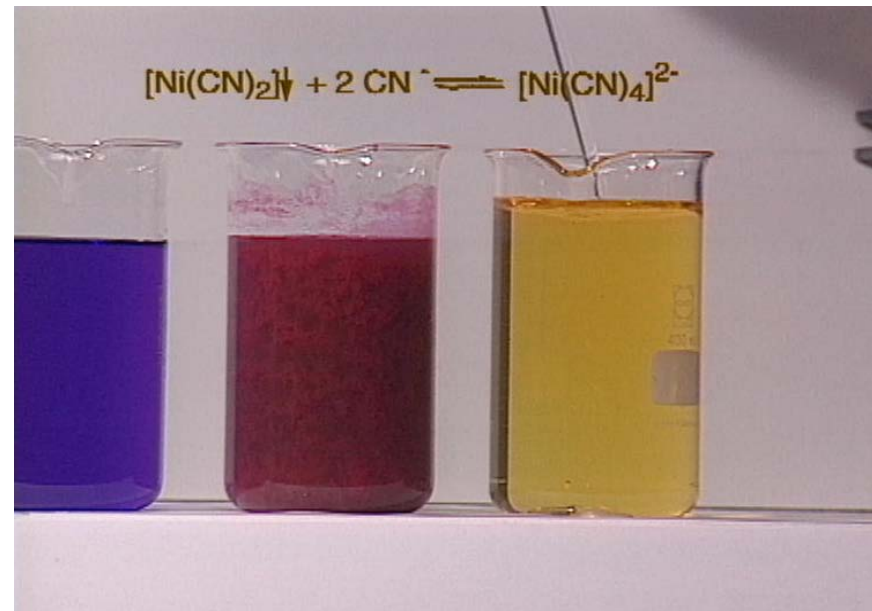
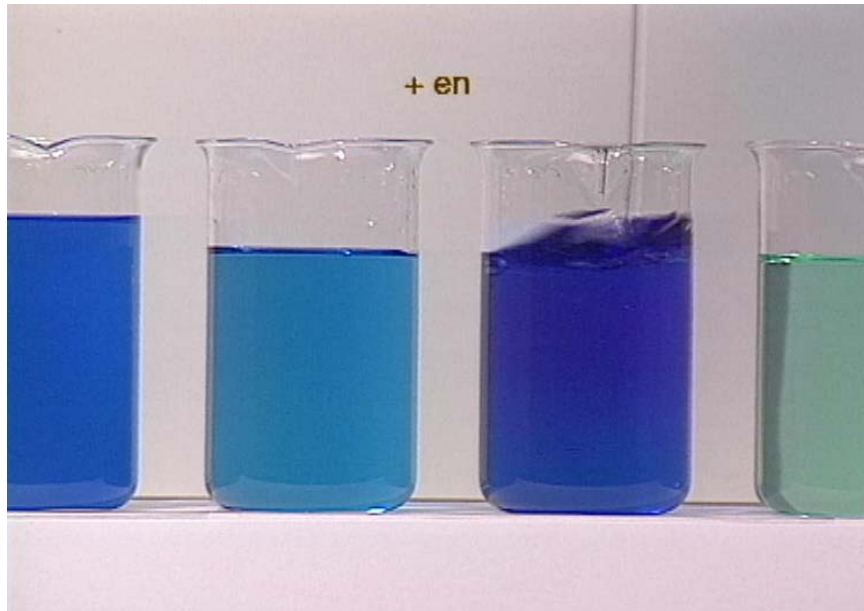


d) In die leeren sp<sup>3</sup>-Hybridorbitale können die vier Elektronenpaare der vier CO-Liganden eingebaut werden. [Ni(CO)<sub>4</sub>]:

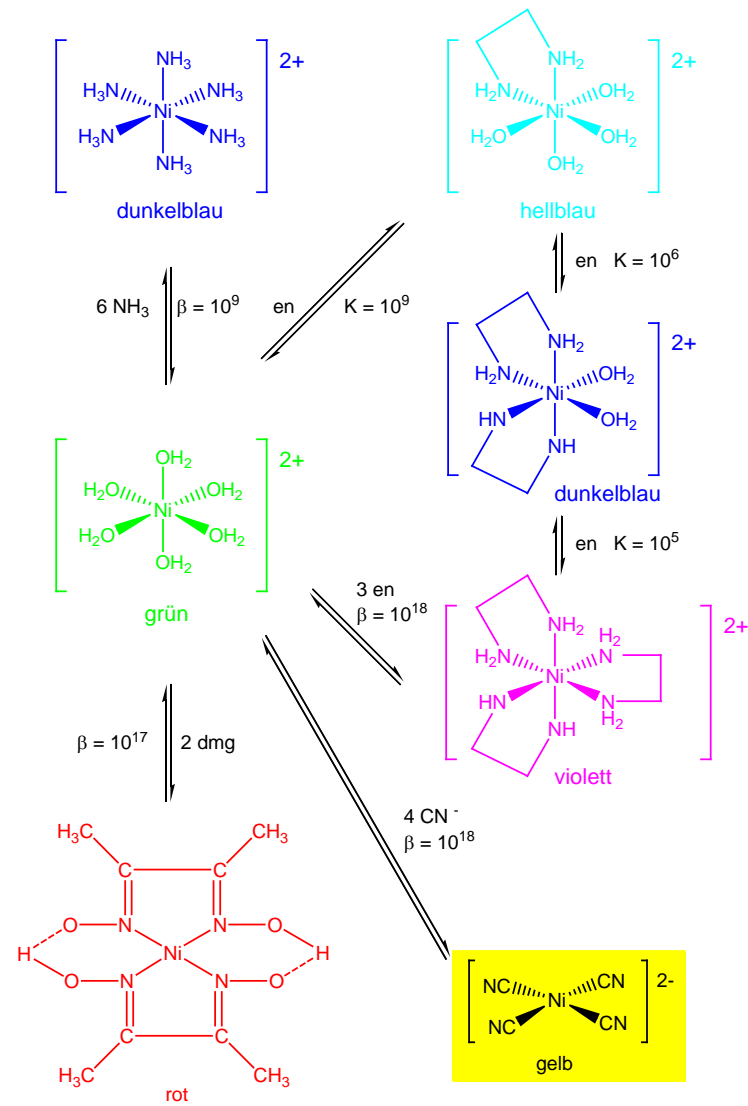


Als Ergebnis erhält man ein diamagnetisches Komplexmolekül, dessen Zentralteilchen tetraederförmig von vier CO-Liganden umgeben ist.

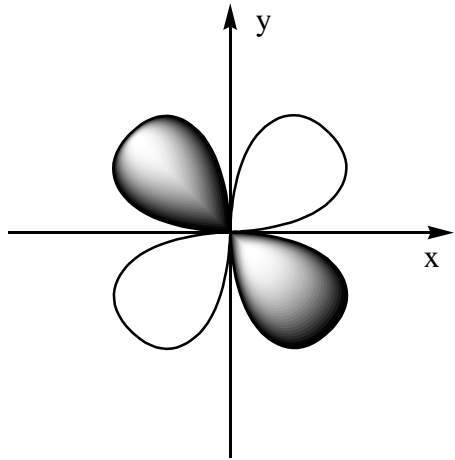
## Nickel-Komplexe



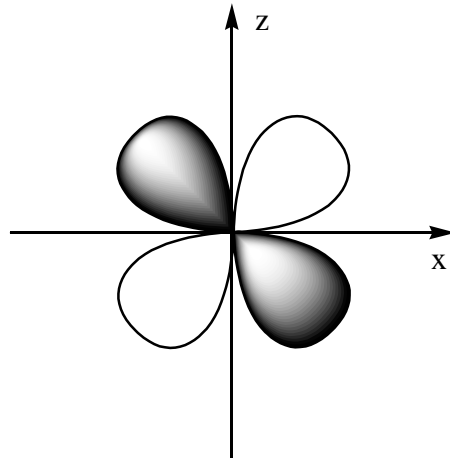
<https://www.cci.ethz.ch/mainpic.html?picnum=-1&control=0&language=0&ismovie=1&expnum=173>



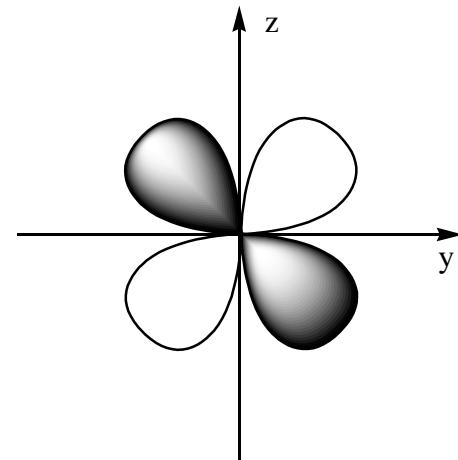
# d-Orbitale



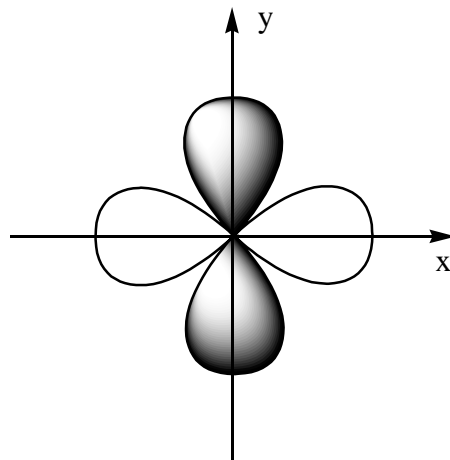
$d_{xy}$



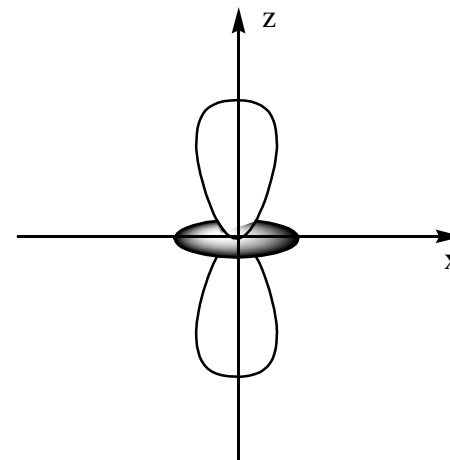
$d_{xz}$



$d_{yz}$

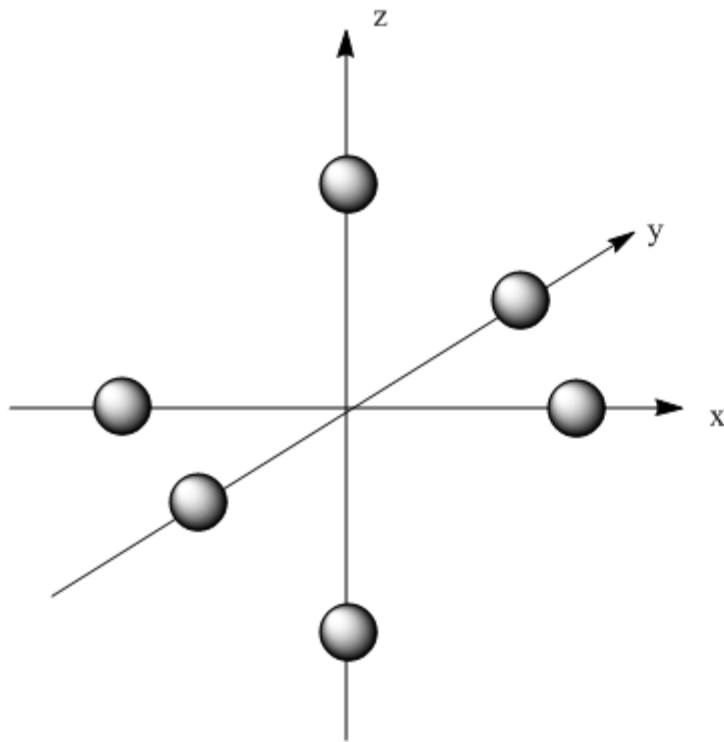


$d(x^2-y^2)$

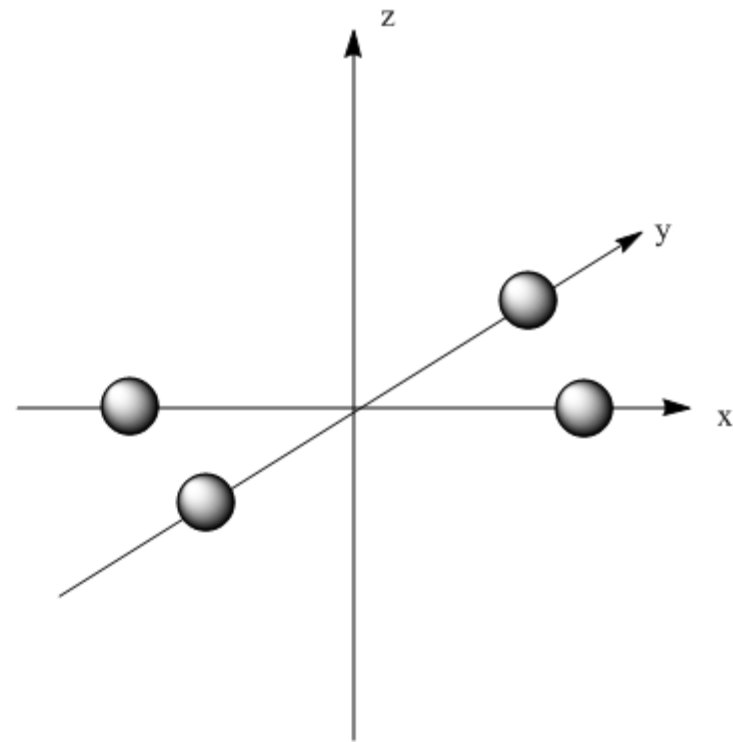


$d_{z^2}$

# Anordnung der Liganden relativ zu einem Satz von kartesischen Koordinatenachsen

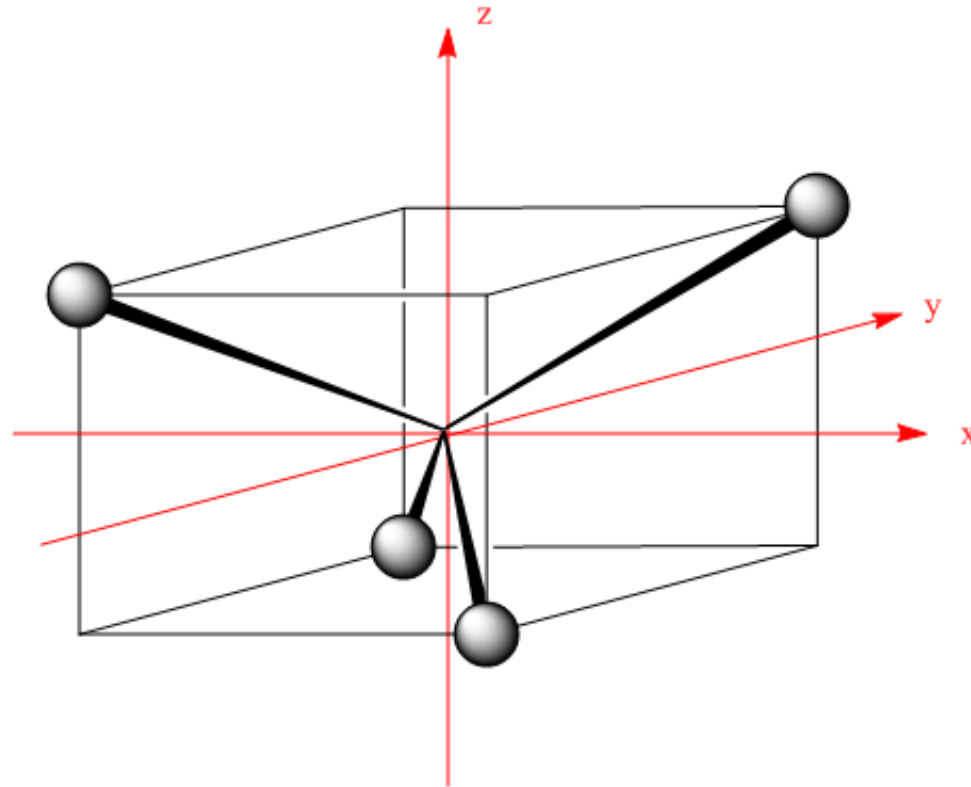


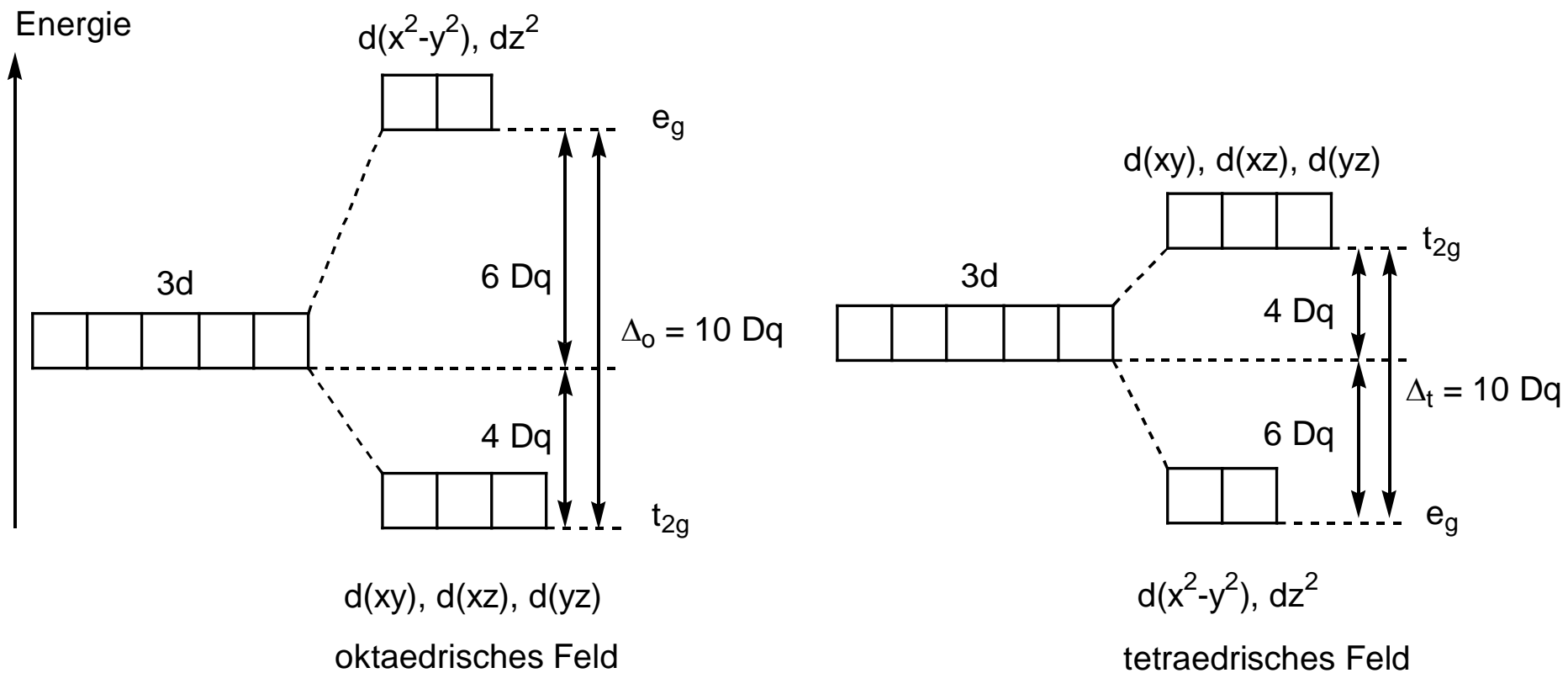
oktaedrischer Komplex



planar-quadratischer Komplex

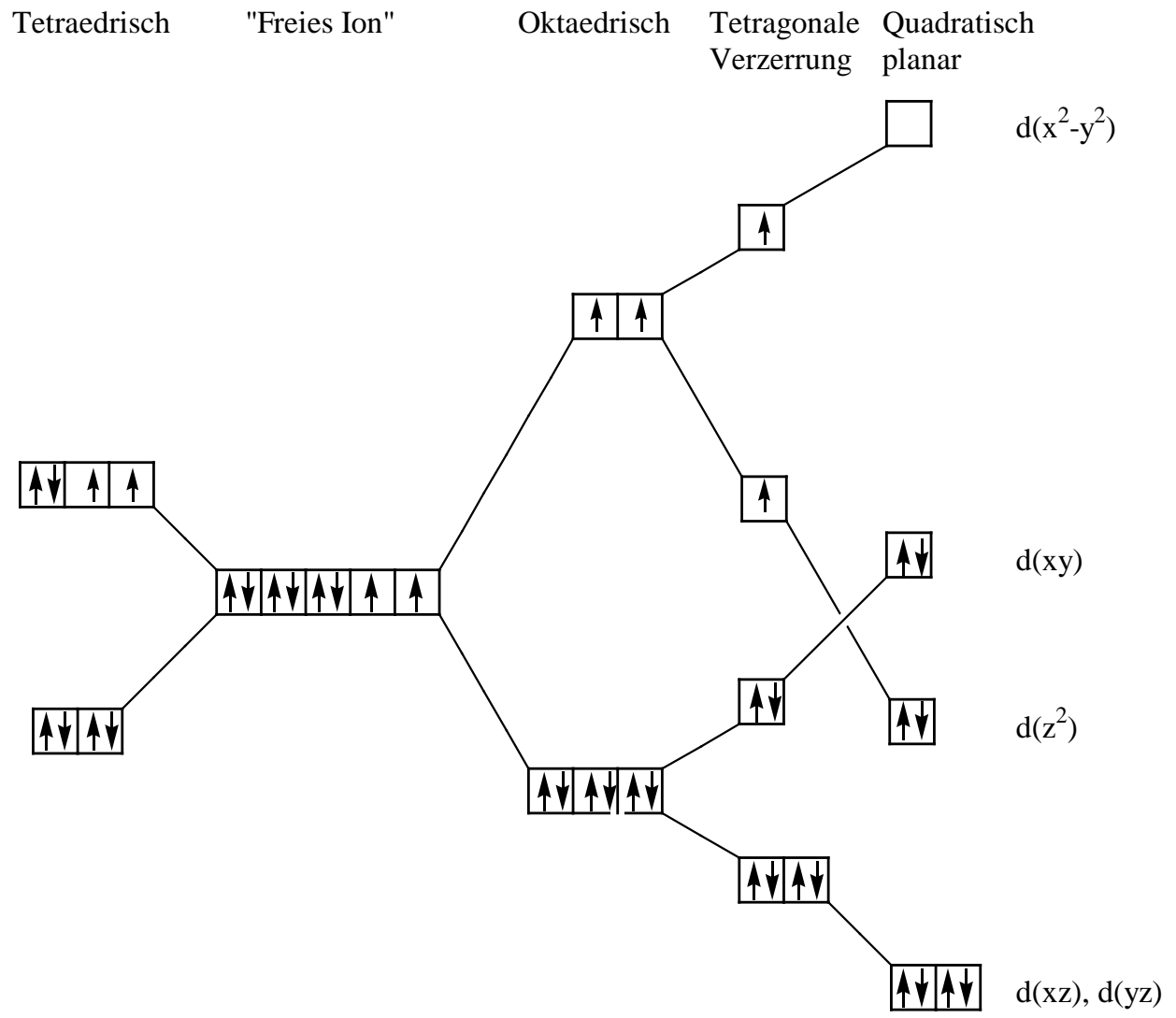
# Verteilung von vier tetraedrisch angeordneten Liganden relativ zu einem kartesischen Koordinatensystem

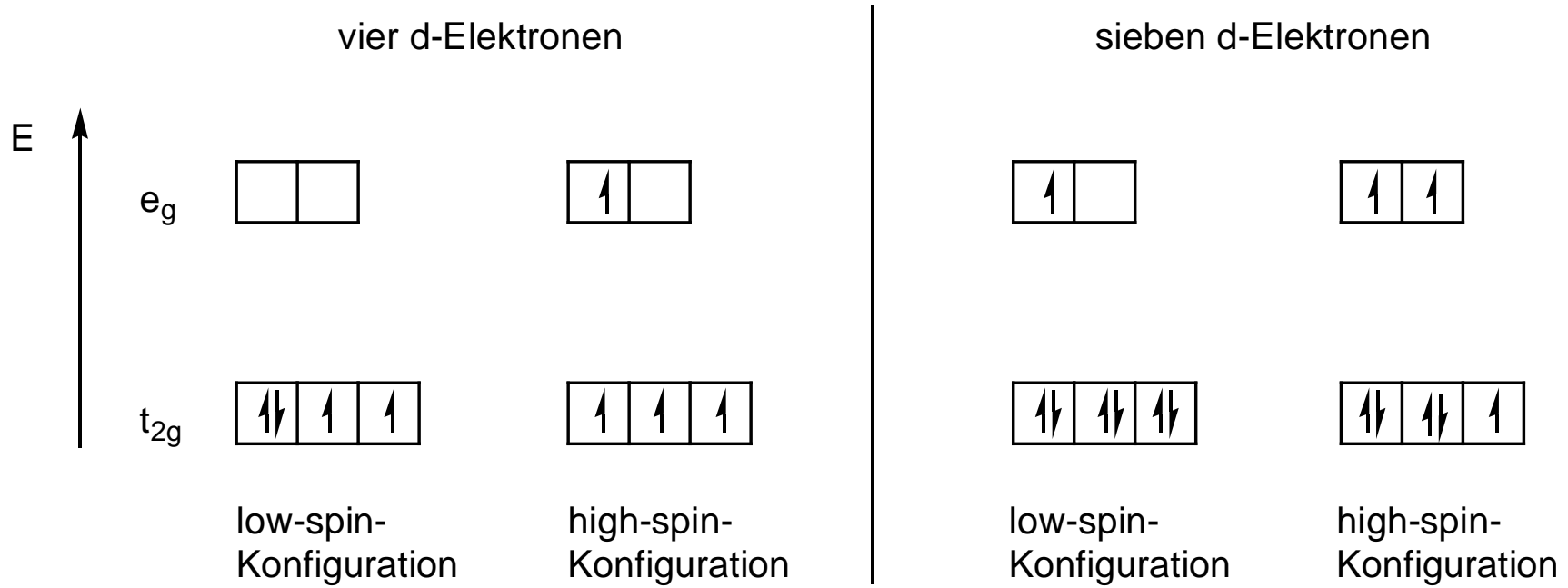




$CO, CN^- > NO_2^- > en > NH_3 > EDTA > SCN^- > H_2O > F^- > OH^- > Cl^- > Br^- > I^-$

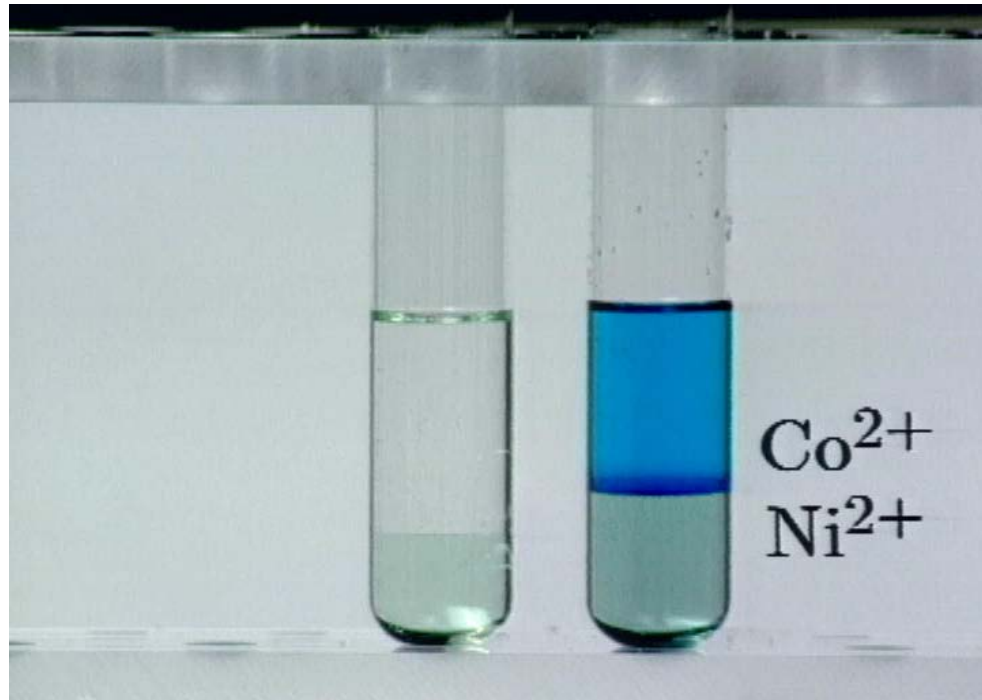
# Verteilung von 8 d-Elektronen (Ni<sup>2+</sup>) im oktaedrischen , tetraedrischen und planar-quadratischen Ligandenfeld





Konfiguration	Ion	Farbe	Konfiguration	Ion	Farbe
d <sup>0</sup>	Ti <sup>4+</sup>	farblos	d <sup>5</sup>	Mn <sup>2+</sup>	blassrosa
d <sup>1</sup>	Ti <sup>3+</sup>	violett		Fe <sup>3+</sup>	blassgelb
	VO <sup>2+</sup>	blau	d <sup>6</sup>	Fe <sup>2+</sup>	blassgrün
d <sup>2</sup>	V <sup>3+</sup>	grün	d <sup>7</sup>	Co <sup>2+</sup>	rosa
d <sup>3</sup>	V <sup>2+</sup>	violett	d <sup>8</sup>	Ni <sup>2+</sup>	grün
	Cr <sup>3+</sup>	violett	d <sup>9</sup>	Cu <sup>2+</sup>	blau
d <sup>4</sup>	Cr <sup>2+</sup>	blau	d <sup>10</sup>	Cu <sup>+</sup>	farblos
	Mn <sup>3+</sup>	violett		Zn <sup>2+</sup>	farblos

## Trennung von Cobalt und Nickel



<https://www.cci.ethz.ch/mainpic.html?picnum=-1&control=0&language=0&ismovie=1&expnum=174>