

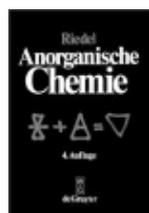
Koordinationschemie der Übergangsmetalle



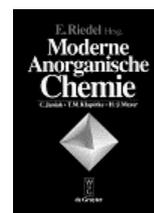
Nadia C. Mösch-Zanetti

Institut für Anorganische Chemie der
Universität Göttingen

Empfohlene Lehrbücher



Anorganische Chemie
5. Aufl. S. 672 - 704
und
Moderne Anorganische Chemie
2. Aufl. S. 167 - 227
E. Riedel
deGruyter



Chemie
C. E. Mortimer
Thieme 2003

Inhalt

1. **Einleitung**
2. **Eigenschaften der Übergangsmetalle**
3. **Koordinationschemie**
 - 3.1 Allgemeines
 - 3.2 Historisches: A. Werner
4. **Nomenklatur**
5. **Liganden**
6. **Struktur und Geometrie:**
Koordinationszahl und Koordinationspolyeder
7. **Isomerien**
8. **Komplexbildungsgleichgewichte**
9. **Bindung in Komplexen**
 - 9.1 Valenzbindungstheorie
 - 9.2 Ligandenfeldtheorie
 - 9.3 Einfache MO-Theorie
10. **Reaktivität von Komplexverbindungen**

Das Periodensystem nach Mendeleev und Meyer

	R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₂	RO ₃	R ₂ O ₃	
Group	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Period								
1	H=1							
2	Li=7	Be=9.4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	
3	Na=23	Mg=24	Al=27.3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35.5	
4	K=39	Ca=40	?=44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56, Co=59 Ni=59
5	Cu=63	Zn=65	?=68	?=72	As=75	Se=78	Br=80	
6	Rb=85	Sr=87	?Yt=88	Zr=90	Nb=94	Mo=96	?=100	Ru=104, Rh=104 Pd=106
7	Ag=108	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=125	I=127	
8	Cs=133	Ba=137	?Di=138	?Co=140				
9								
10			?Er=178	?La=180	Ta=182	W=184		Os=195, Ir=197 Pt=198
11	Au=199	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208			
12				Th=231		U=240		

1. Einleitung

Frühe Vorstellung

Die 8. Gruppe wurde als **Übergangsgruppe** betrachtet bzw. als eine Serie von Elementen mit verbindender Funktion

→ sie verbindet die Metalle der 7. Gruppe mit den Edelmetallen

1. Einleitung

Was ist ein Übergangselement?

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra																

Lanthanoide und Actinoide werden in der Regel nicht dazugezählt

1. Einleitung

Benennung

- Übergangselemente
- Übergangsmetalle
- Nebengruppenelemente
- d-Blockelemente

Gruppe

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

1. Übergangsreihe

2. Übergangsreihe

3. Übergangsreihe

1. Einleitung

Biologische Bedeutung der Elemente der 1. Übergangsmetalle

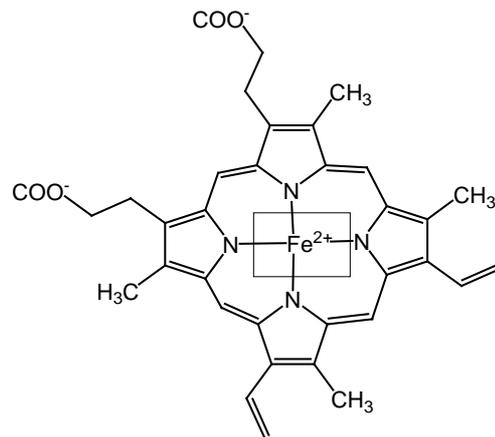
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra																

Spuren- und Ultraspurenelemente

,Bulk' Elemente

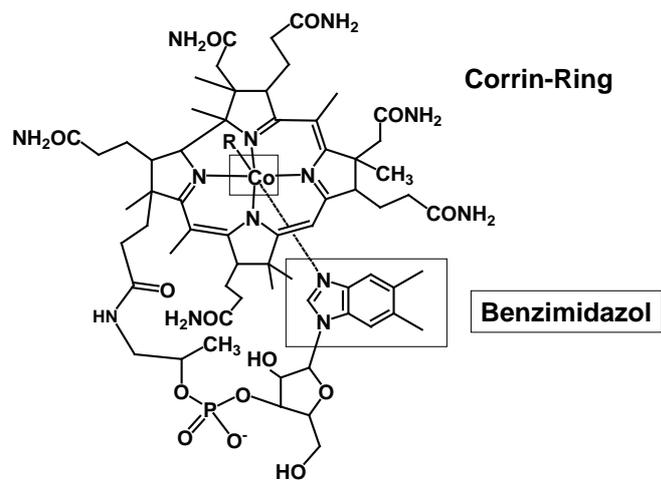
1. Einleitung

Hämoglobin – ein natürlicher Eisenkomplex



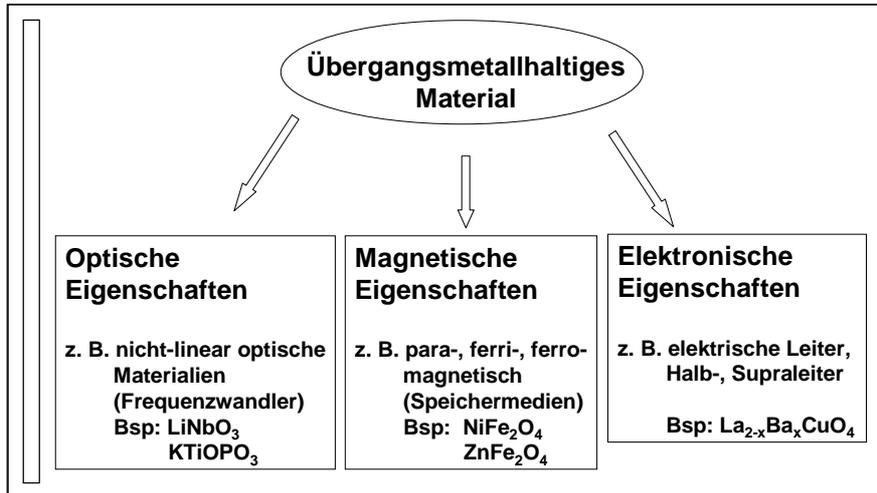
1. Einleitung

Vitamin B₁₂ – ein natürlicher Cobaltkomplex



1. Einleitung

Bedeutung von Übergangsmetallen in anorganischen Materialien



1. Einleitung

Elektronenkonfiguration der 1. Übergangsreihe

Zur Erinnerung:

Schale					
Q	7s	7p			
P	6s	6p	6d		
O	5s	5p	5d	5f	
N	4s	4p	4d	4f	
M	3s	3p	3d		
L	2s	2p			
K	1s				
	s	p	d	f	Unterschale

Befüllen der 3d-Orbitale erst nach dem 4s-Orbital

2. Eigenschaften der Übergangsmetalle

Elektronenkonfiguration der 1. Übergangsreihe

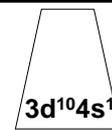
Grundzustand

Füllen der 3d-Orbitale [Ar]4s ²	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
	d ¹	d ²	d ³		d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸		d ¹⁰

Ausnahmen



Halb besetzte 3d-Schale



Voll besetzte 3d-Schale

2. Eigenschaften der Übergangsmetalle

Elektronenkonfiguration der 1. Übergangsreihe

	Elektronenkonfig. des M ²⁺ -Ions
Sc	-
Ti	[Ar]3d ² 4s ⁰
V	[Ar]3d ³ 4s ⁰
Cr	[Ar]3d ⁴ 4s ⁰
Mn	[Ar]3d ⁵ 4s ⁰
Fe	[Ar]3d ⁶ 4s ⁰
Co	[Ar]3d ⁷ 4s ⁰
Ni	[Ar]3d ⁸ 4s ⁰
Cu	[Ar]3d ⁹ 4s ⁰
Zn	[Ar]3d ¹⁰ 4s ⁰

Elektronen des 4s-Orbitals werden zuerst ionisiert



es gibt von allen Elementen der 1. Übergangsreihe M²⁺-Verbindungen (Ausnahme Sc)

2. Eigenschaften der Übergangsmetalle

Warum werden die 4s-Elektronen zuerst ionisiert, obwohl die 3d-Orbitale höhere Energie aufweisen?

Gedankenexperiment

$3d^{n-2}4s^2$

Entfernen von Elektr. aus d-Orb.

- Elektr.-Elektr.-Abstoßung vermindert
- Entschirmung des 4s-Orb.

→ 3d- und 4s-Elektronen etwas stärker gebunden in M^{2+} -Ion

$3d^n4s^0$

Entfernen von Elektr. aus s-Orb.

- Kern weniger gut abgeschirmt (gute Eindringung des s-Orb., weniger Elektr.dichte am Kern)
- d-Elekt. viel weniger stark abgeschirmt und damit viel stärker gebunden

2. Eigenschaften der Übergangsmetalle

Periodizität innerhalb der Übergangsmetalle

Übergangsmetalle unterscheiden sich nur im Bau der 2. äußersten Schale

chemischen Eigenschaften innerhalb einer Periode weniger charakteristisch voneinander verschieden wie die der Hauptgruppenelemente

alle Übergangselemente sind **Metalle**

alle Übergangselemente können **2-wertig** auftreten

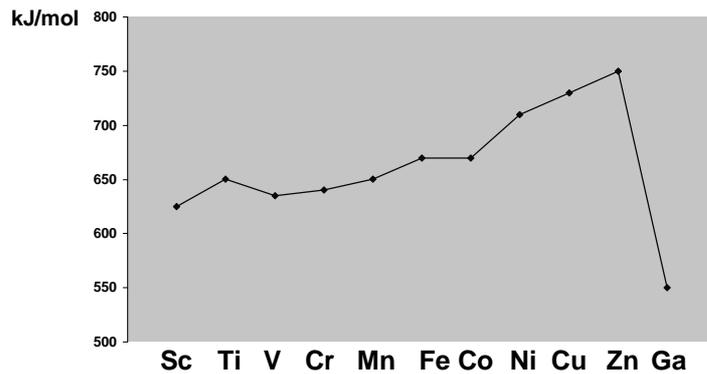
hohe Neigung zur Bildung von **Koordinationsverbindungen**

viele mögliche Oxidationsstufen mit dem **Unterschied von 1**

gewisse Periodizität da d-Elektronen der 2. äußersten Schale für chemische Bindungen herangezogen werden können

2. Eigenschaften der Übergangsmetalle

Verlauf der 1. Ionisierungsenergie



2. Eigenschaften der Übergangsmetalle

Verlauf der 1. Ionisierungsenergien

Entscheidende Faktoren:

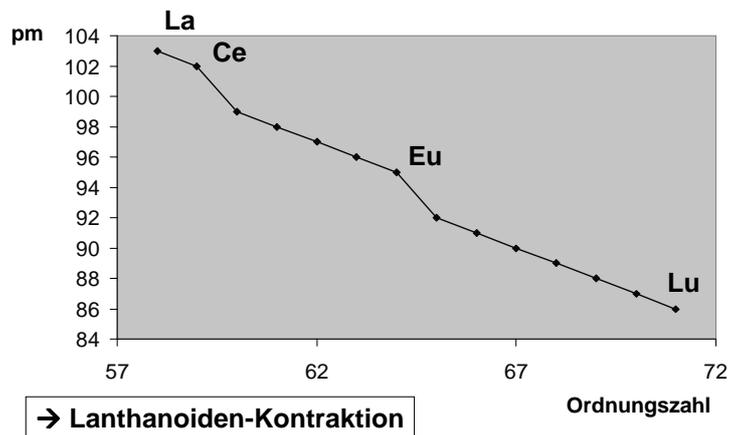
- Größe der effektiven Kernladung
- Entfernung des Elektrons vom Kern
- Ausmaß, wie gut das Elektron in die Ladungswolke tiefer liegender Elektronen eindringen kann.

Grad der Eindringung: $s > p > d > f$

→ ns-Elektronen haben mehr Ladungsdichte näher am Kern als np-Elektronen

2. Eigenschaften der Übergangsmetalle

Verlauf der Ionenradien für M^{3+} -Ionen der Lanthanoiden



2. Eigenschaften der Übergangsmetalle

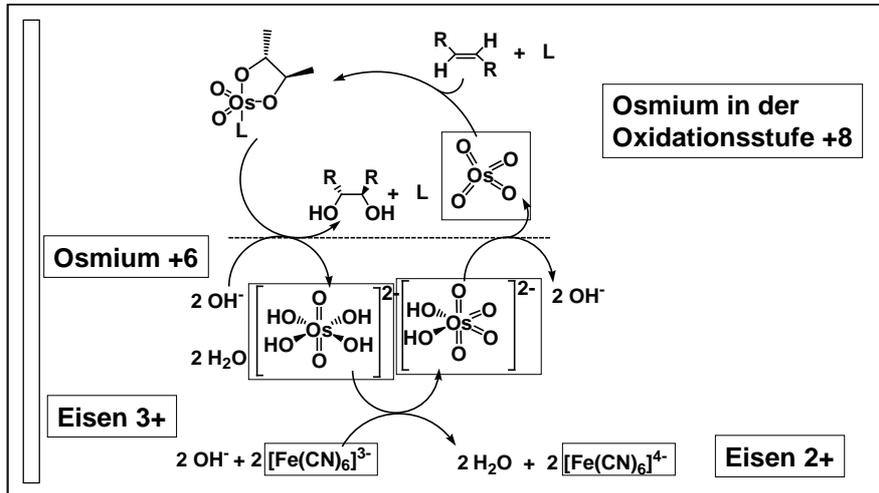
Maximalwertigkeiten der Übergangsmetalle

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

- entspricht meist der Gruppennummer
- bei den höheren Gruppen sind die Valenzelektronen durch die zunehmende Kernladung die immer fester gebunden

2. Eigenschaften der Übergangsmetalle

Sharpless Hydroxylierung



2. Eigenschaften der Übergangsmetalle

Wichtige Oxidationszahlen in Koordinationsverbindungen der Übergangsmetalle

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
+3	(+2)	+2	0	0	0	0	0	+1	+2
	+3	+3	+2	+2	+2	+1	+2	+2	
	+4	+4	+3	+3	+3	+2		+3	
		+5	+4	+4	Os:	+3			
			+5	+5	+4				
			+6	+6	+6				
				+7	+8				

2. Eigenschaften der Übergangsmetalle

Verlauf des edlen Charakters innerhalb der Gruppen der Übergangsmetalle

Gruppen 3-5	Gruppen 6 - 12
Edler Charakter nimmt von oben nach unten ab	Edler Charakter nimmt von oben nach unten zu
<ul style="list-style-type: none"> ■ Zunahme der Kernladung wird durch innere Elektronen kompensiert. ■ Bei den höheren Homologen müsste das Elektron von weiter außen entfernt werden, was leichter geht. 	<ul style="list-style-type: none"> ■ Die zunehmende Kernladung kann nicht mehr effektiv abgeschirmt werden. ■ Bei den höheren Homologen werden die Elektronen daher durch die höhere Kernladung fester gebunden.

2. Eigenschaften der Übergangsmetalle

Bedeutung der höheren Oxidationsstufen

Übergangsmetalle	Hauptgruppen
Stabilität der höheren Oxidationsstufe nimmt von oben nach unten zu	Stabilität der höheren Oxidationsstufe nimmt von oben nach unten ab
<ul style="list-style-type: none"> ■ d-Elektronen der höheren Homologen können leichter für Bindungen eingesetzt werden. 	<ul style="list-style-type: none"> ■ Effekt des „inerten Elektronen-paars“

Oxosäuren der höheren Homologen sind schwächere Oxidationsmittel

2. Eigenschaften der Übergangsmetalle