

# Vorlesung Anorganische Chemie I: Übergangsmetalle

**Allgemeine Eigenschaften:** teilweise besetzte d-Schalen, viele Oxidationsstufen, Magnetismus, Farbigkeit, Trend der Schmelzpunkte, Dichten und Standardpotenziale, Einordnung/Elektronenkonfiguration Lanthanoide/Actinoide, Oxidationszahlen, Koordinationszahlen, Oxophilie, Lanthanidenkontraktion, Trennproblematik Lanthanoide

**11. Gruppe:** Münzmetalle, Trends Ionisierungsenergien, Oxidationszahlen, Malachit, Schwarzfärbung von Silber, edler Charakter Gold, Elektronegativität Au, Löslichkeit Cu, Ag, Au in Säuren, Königswasser, gekoppelte GGW, Darstellung von Kupfer aus Kupferkies, Reaktivität, relative Stabilität Cu(I)/Cu(II), KOOZ 3 bei Cu(I), binäre Goldhalogenide, Fotoprozess, Strukturtyp Cuprit  $\text{Cu}_2\text{O}$ , Fehlingsche Lösung zum Nachweis von Zucker, Cu(II)-Komplexe und Jahn-Teller-Effekt

**12. Gruppe:** Bezug zu HG-Metallen ( $d^{10}$ -Schale), Hg als spezielles Element (Fp,  $E^\circ$ ), Amalgame, Verzinken, Messing, OZ,  $[\text{Hg-Hg}]^{2+}$ , Komplexe:  $T_d$ ,  $\text{ZnCl}_2$  als Lewisäure,  $\text{ZnO}$  als Weißpigment, Thermochromie, Zinblende/Wurtzit, Diethylzink als erste Organometallverbindung, Mittel zur Buchkonservierung,  $\text{CdS}$  als Pigmente, Zinkproduktion, Unterschied zur Hg-Gewinnung, Hg(II): Chlorid und Reaktion mit Ammoniak, Salz der Millonschen Base,  $\text{HgO}$ ,  $\text{HgS}$ , Hg(I) Kalomel, Zn(II) in der Carboanhydrase, Toxizität Cd(II) und Hg

**4. Gruppe:** Trends, stabile OZ, Eigenschaften und Bedeutung Titan,  $\text{TiO}_2$ , Strukturtyp Rutil Krollprozess, van Arkel-de Boer-Verfahren, Chlorid- und Sulfatverfahren, Darstellung  $\text{TiCl}_3$ , Bedeutung im Ziegler/Natta-Prozess, Zr/Hf: Trennproblem, Verwendung Zirkonium

**5. Gruppe:** Vorkommen, Bedeutung V, Nb, Ta, chemisches Verhalten Vanadium, OZ, Vanadylion, Vanadat als Phosphat-Analogon, Ammoniumvanadat als Laborchemikalie, Oxide Kondensation der Vanadate zu Isopolyanionen, Halogenide (maximale OZ), „nichtstöchiometrische“ Cluster

**Die folgenden Folien haben in der Vorlesung zur Veranschaulichung ausgewählter Fakten gedient, sie stellen keine umfassende Darstellung der betreffenden Themen dar.**



## Cu, Ag, Au: Die Münzmetalle

- ✦ erste von Menschen benutzte Metalle
- ✦ alle kommen in der Natur gediegen vor (Cu selten, insbesondere Au)
- ✦ erste Goldmünzen um 3400 v. Chr. in Ägypten
- ✦ etwa seit 3000 v. Chr. Bronze (Legierung von etwa 10 % Zinn in Kupfer, wesentlich härter als reines Kupfer): **Bronzezeit**
- ✦ Symbole: Cu            aes cyprium (cuprum), aus Zypern  
          Ag/Au        lateinisch: Argentum (glänzend, weiß), Aurum

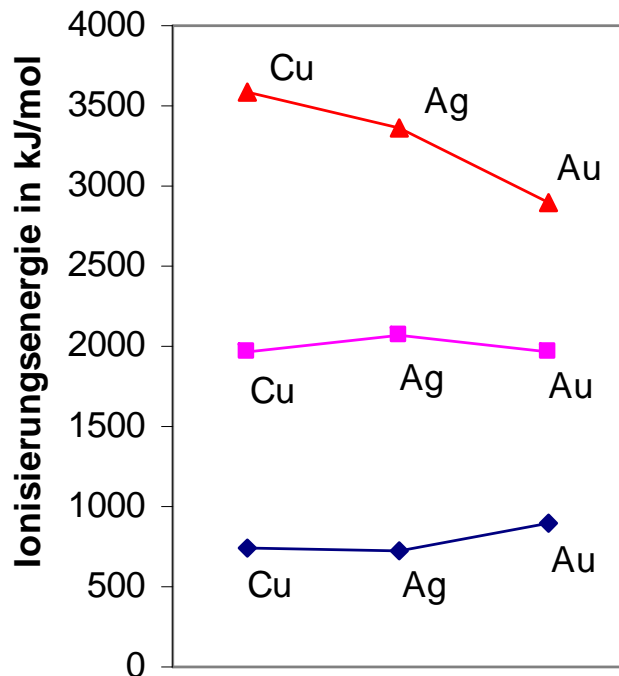
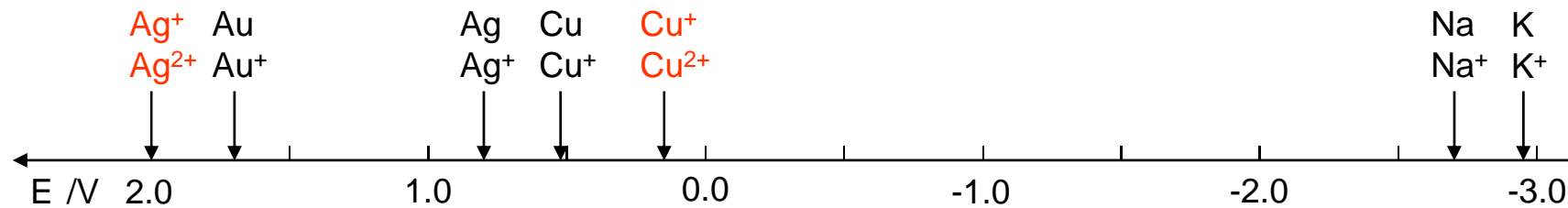


## Einordnung und Tendenzen

Reihen	Gruppe I. R <sup>20</sup>	Gruppe II. R <sup>0</sup>	Gruppe III. R <sup>203</sup>	Gruppe IV. RH <sup>4</sup> R <sup>02</sup>	Gruppe V. RH <sup>3</sup> R <sup>205</sup>	Gruppe VI. RH <sup>2</sup> R <sup>03</sup>	Gruppe VII. RH R <sup>207</sup>	Gruppe VIII. R <sup>04</sup>
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, Cu=63
5	(Cr=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, Ag=108
7	(Ag=108)	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=125	J=127	
8	Cs=133	Ba=137	?Di=138	?Ce=140	—	—	—	— — — —
9	(—)	—	—	—	—	—	—	
10	—	—	?Er=178	?La=180	Ta=182	W=184	—	Os=195, Ir=197, Pt=198, Au=199
11	(Au=199)	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208	—	—	
12	—	—	—	Th=231	—	U=240	—	— — — —

- Mendelejew: 1. Nebengruppe
- Elektronenkonfiguration:  $(n-1)d^{10} ns^1$
- lediglich formale Parallele: keine Ähnlichkeit mit den Alkalimetallen  $(n-1)p^6 ns^1$
- effektivere Abschirmung der Kernladung durch die Edelgaskonfiguration ( $s^2 p^6$ ) als durch die  $d^{10}$ -Schale
- wesentlich höhere Ionisierungsenergien, höhere Gitterenergien, stärker kovalent
- Radien:  $Cu^+$  93 pm,  $Na^+$  95 pm

## Einordnung und Tendenzen



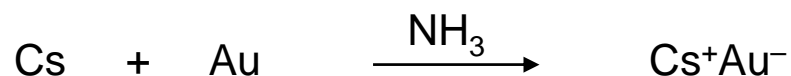
- kleiner Oxidationsstufenbereich, stabilisierte *d*-Schale
- bevorzugte Oxidationsstufen:  
Cu(I), **Cu(II)**    **Ag(I)**    Au(I), **Au(III)**
- auffällig wenige Gemeinsamkeiten
- keine eindeutigen Trends

Warum?

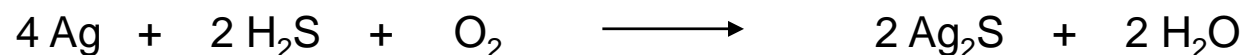
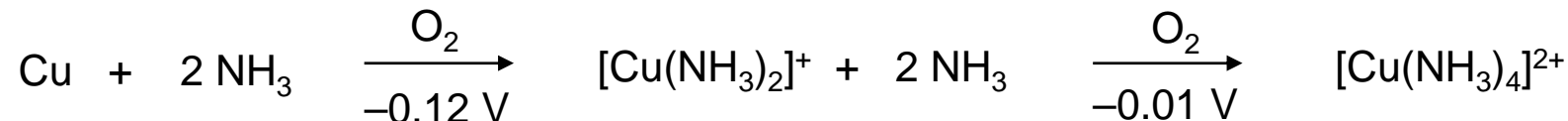
- Cu(II) deutlich kleiner als Cu(I), deutlich größere  $\Delta H_{\text{solv}}$  des Cu(II) kompensiert 2.  $E_1$
- bei Ag(I)/Ag(II) ist das Größenverhältnis kleiner, hohe 2.  $E_1$  dominiert
- Au<sup>+</sup>-Ionen deutlich größer als Ag<sup>+</sup>-Ionen:  
Lanthanidenkontraktion ist „verpufft“, kleine 3.  $E_1$   
LFSE für d<sup>8</sup>-Ionen in quadr. planarer Koordination  
hohe Stabilität von Au(III)

## Eigenschaften der Metalle

- ✦ ausgezeichnete Form- und Schmiedbarkeit (dünnste Goldfolien)
- ✦ höchste elektrische Leitfähigkeit (Spitze: Ag)
- ✦ Farbe (Anregung aus d-Band in das sp-Band)
- ✦ Gold: elektronegativstes Metall,  $\chi = 2.4$ , hohe Elektronenaffinität



- ✦ Cu/Ag löslich in oxidierenden Säuren, Au nur in Königswasser (3 HCl/HNO<sub>3</sub>)
- ✦ Herabsetzung von  $E$  durch Komplexliganden (gekoppelte Gleichgewichte)



Legierungen:

Cu/Sn: Bronze

Cu/Zn: Messing

(CuZn, Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>, CuZn<sub>3</sub>)



Patina:

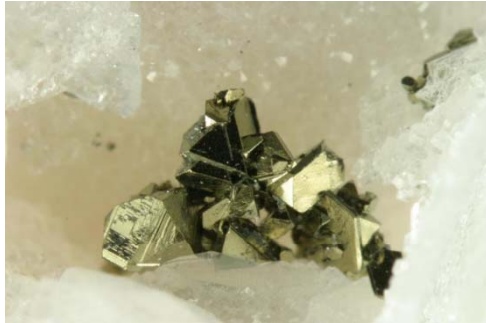
Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>) Malachit

Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)

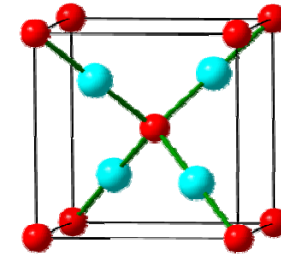
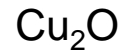
nicht Grünspan (CuAc<sub>2</sub>)

## Vorkommen und Darstellung

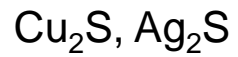
Chalcopyrit (Kupferkies)



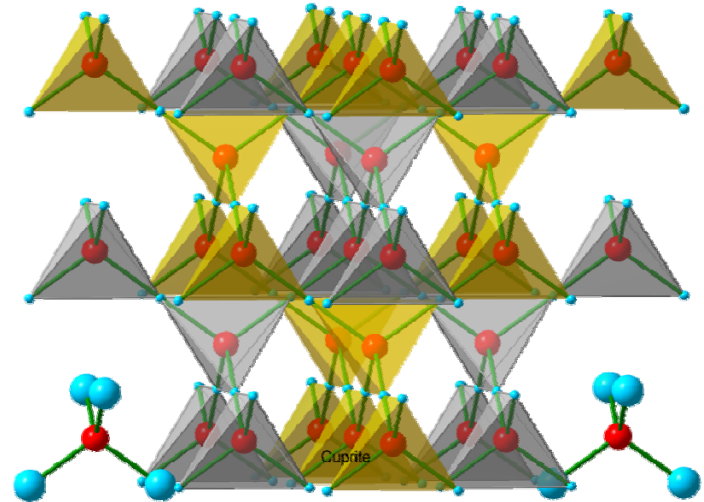
Cuprit, Strukturtyp:



Kuper/Silberglanz



gediegenes Silber



Dichten (20°C, g/cm<sup>3</sup>):

Cu 8.95

Ag 10.49

Au 19.32

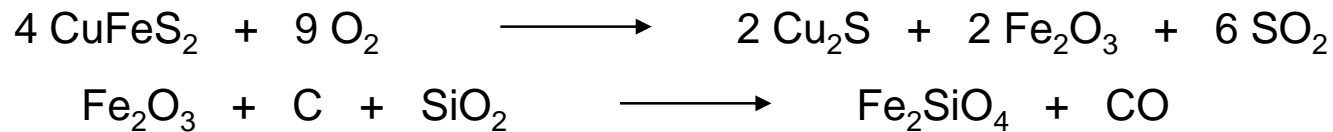
## Vorkommen und Darstellung

Kupferproduktion (2005):

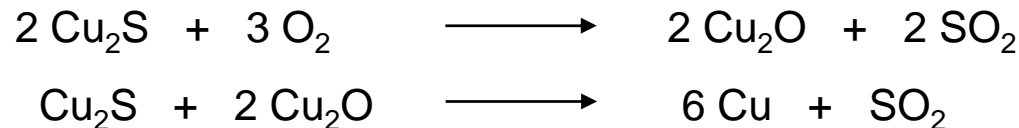
Chile (Chuquibambilla)	5.32 Mill. t
USA, Indonesien, Peru	jeweils ca. 1 Mill. t



### Rösten und Verschlacken



### Garblasen im Konverter

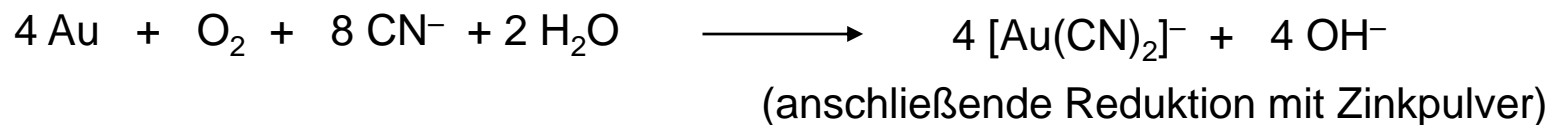


### Reinigung durch Elektrolyse

Anode: Rohkupfer, Kathode: reines Kupfer, Elektrolyt  $\text{CuSO}_4$ -Lösung

Anodenschlamm enthält edlere Metalle

### Goldproduktion durch Cyanid-Laugerei

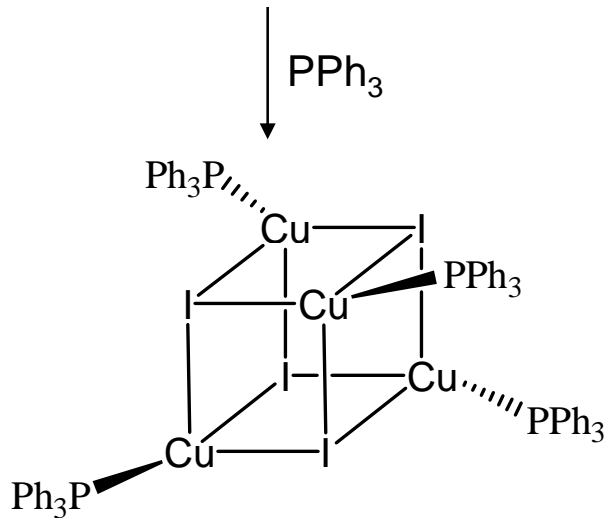
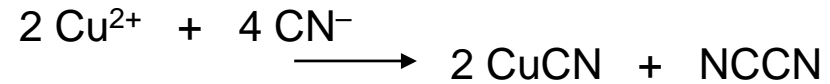
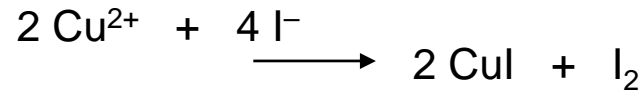
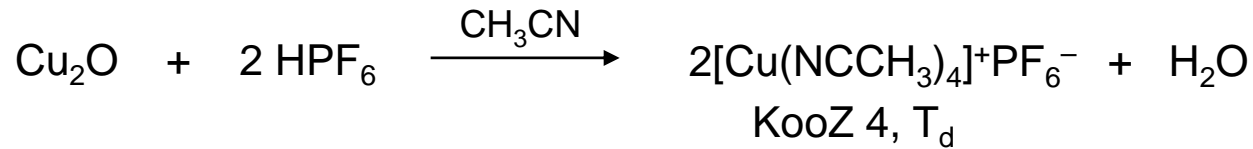


## Zentrale Aspekte der Reaktivität der d<sup>10</sup>-Ionen

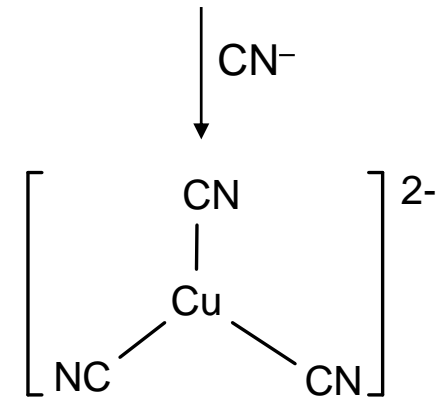
Verschiebung des Gleichgewichtes



durch Variation der Liganden und Lösungsmittel



Tendenz der d<sup>10</sup>-Ionen zur Bildung hochmolekularer Aggregate



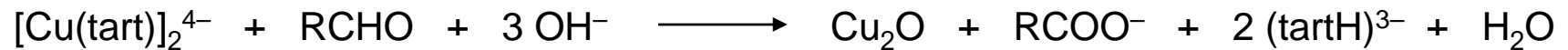
Tendenz der d<sup>10</sup>-Ionen zu niedrigen Koordinationszahlen  
 Cu(I) höchstens 4, häufiger 3  
 Ag(I)/Au(I): überwiegend 2



## Binäre Verbindungen

### ✦ Oxide:

$\text{Cu}_2\text{O}$ , ziegelrot, bei hohen Temperaturen stabiler als  $\text{CuO}$ ,  
Produkt der Fehlingschen Probe auf Zucker (reduzierende Wirkung)  
 $\text{Cu}^{2+}$  als alkalische Lösung eines  $\text{Cu(II)}$ -Tartrato-Komplexes



$\text{CuO}$ , z. B. aus  $\text{CuCO}_3$  oder  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , eigenartige Struktur, Cu tetragonal vierfach koordiniert

$\text{Ag}_2\text{O}$ , zerfällt bei  $160^\circ$  in die Elemente

$\text{AgO}$ , diamagnetisch ( $d^9?$ ), tatsächlich  $[\text{Ag(I)Ag(III)O}_2]$

$\text{Au}_2\text{O}_3$ , zerfällt bei  $160^\circ$  in die Elemente



zugänglich beim

Ausfällen oxidierter Ionen

in basischem Milieu

### ✦ Sulfide

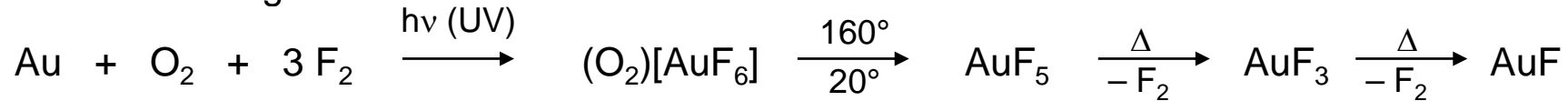
alle schwarz

$\text{Ag}_2\text{S}$

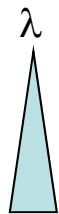
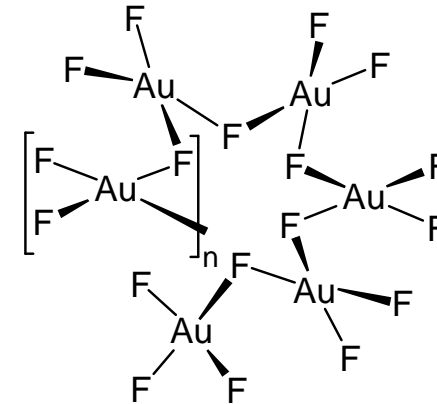
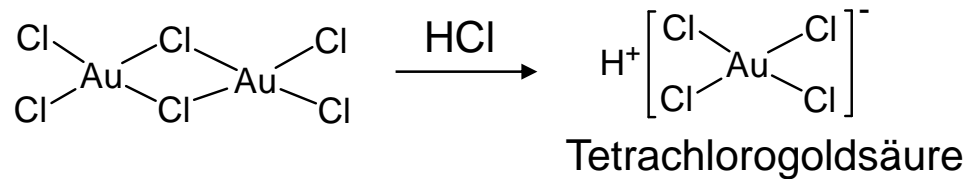
$\text{CuS}$ , tatsächlich  $[\text{Cu(I)}_2(\text{S}_2) \cdot \text{Cu(II)S}]$

## Binäre Verbindungen

### ✦ Halogenide



Au(III): d<sup>8</sup>-System, quadratisch planare Koordination

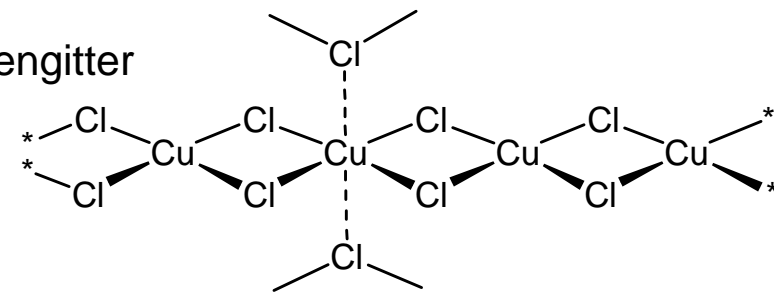


weiß CuF<sub>2</sub>: verzerrte Rutilstruktur

gelb CuCl<sub>2</sub>: Bindung ist stärker kovalent, kein Ionengitter

braun CuBr<sub>2</sub>

CuI<sub>2</sub>: ?



### Ag-Halogenide

AgBr: Photoprozess:  $\text{Ag}^+\text{Br}^- + h\nu = \text{Ag} + \text{Br}$  (Notwend. von Photosensibilisatoren)

Entwickl. belichteter Stellen: Ag katalysierte Reduktion von Ag<sup>+</sup> (Hydrochinon)

Fixierung: Entfernung an unbelichteten Stellen  $\text{Ag}^+ + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^{3-}$

AgI: bei RT Zinkblendestruktur, bei 146° schmilzt das Ag<sup>+</sup>-Teilgitter:

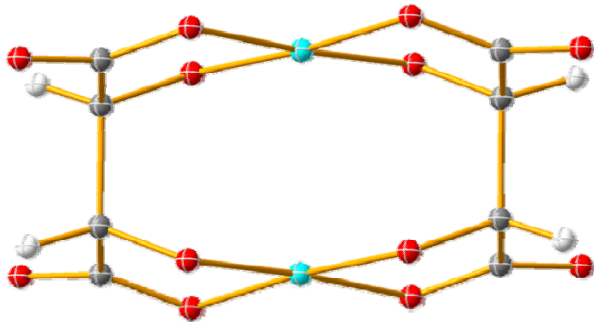
Anwachsen der Ionen-Leitfähigkeit auf das 4000-fache

AgF<sub>2</sub>: starkes, kommerziell erhältliches Fluorierungsmittel

# Komplexchemie des Cu(II)

Cu(II)-Tartrato-Komplex:

quadr. planare Koordination in  $[\text{Cu}_2(\text{tart})_2]^{4-}$

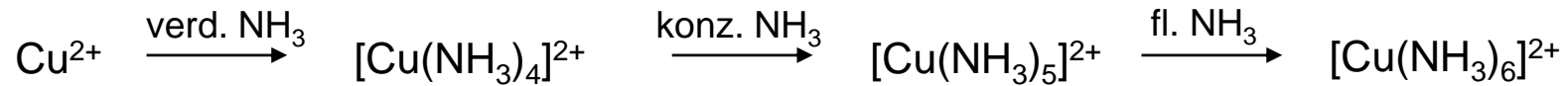
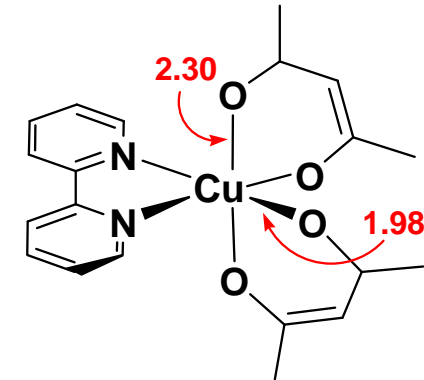
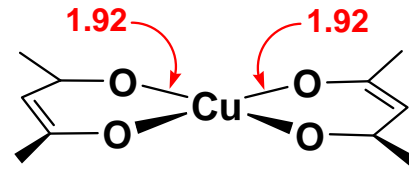


$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ : Kupfervitriol:  $D_{4h}$

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -wasserfrei:  $\text{Cu} + \text{N}_2\text{O}_4$  + Sublimation

$\text{Cu}(\text{acac})_2$

$\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{bipy})$



KooZ

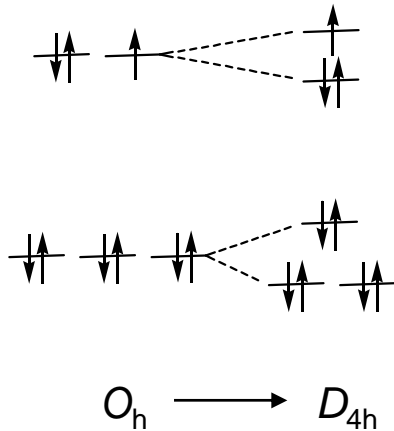
4, überwiegend quadratisch planar, stabile Koordination

5, quadratisch pyramidal oder trigonal bipyramidal

6, verzerrt oktaedrisch, zunehmend schwächere Bindung

# Komplexchemie des Cu(II)

(Cu<sup>2+</sup>): d<sup>9</sup>



## Jahn-Teller Effekt:

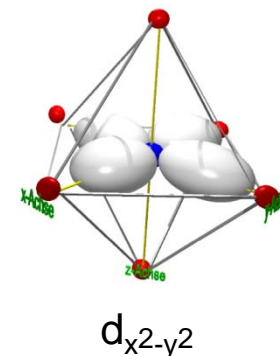
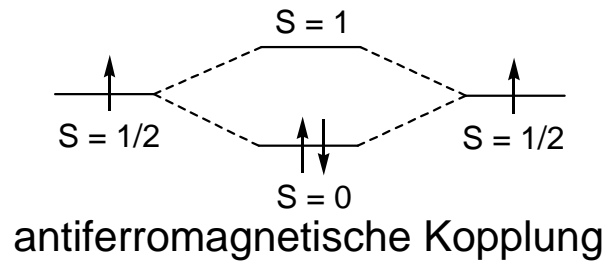
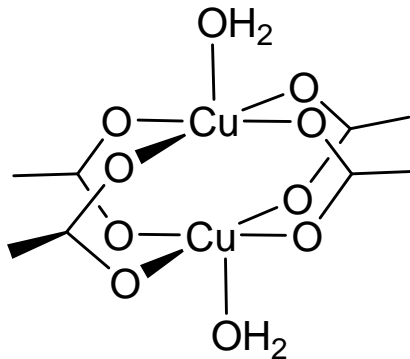
- Aufhebung der elektronischen Entartung durch Verzerrung der „Idealstruktur“
- bei Cu(II) besonders ausgeprägt
- im Extremfall Entfernung des 5./6. Liganden (quadratisch planare Koordination)

Ausnahme: [CuCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, überwiegend tetraedrisch, grün (große Anionen bevorzugen T<sub>d</sub>)

Grünspan: Cu(acetat)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O:) magnetisches Verhalten

erwartet: d<sup>9</sup>, S = 1/2, μ<sub>s.o.</sub> = 1.73 B.M.

beobachtet: μ<sub>s.o.</sub> = 1.4 B.M. bei RT, fallend mit fallender Temp.



# Biologische Bedeutung des Kupfers

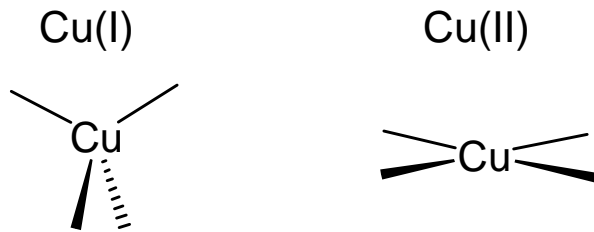
Kupfer ist ein essentielles Element (Mensch ca. 100 mg im Körper)  
 koordiniert von den Seitenketten der Proteine: Metalloproteine

## Funktionen:

- Elektronentransfer  
 (auch in der Cytochrom-c-Oxidase, Kraftwerk der Säugetiere)

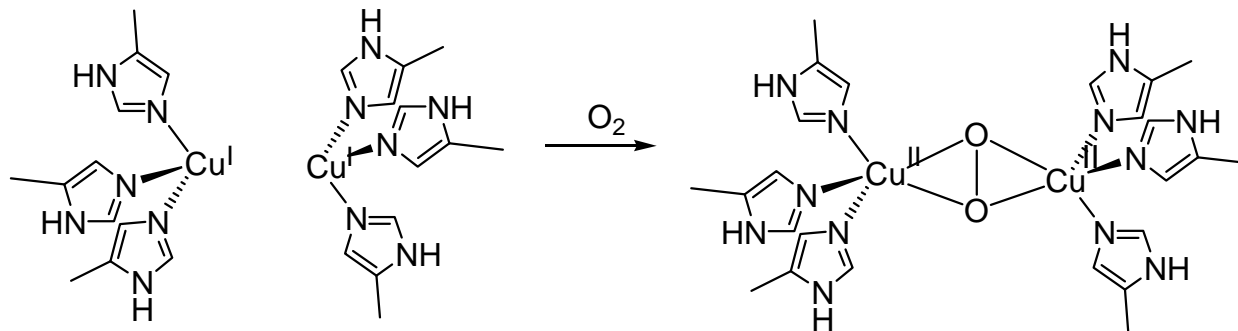
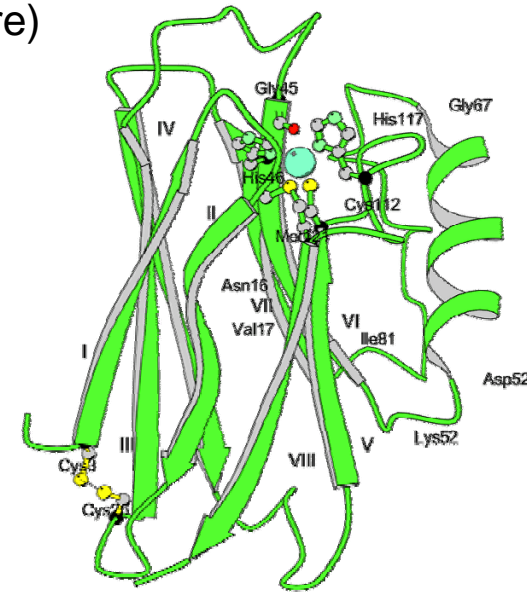
Redoxpaar Cu(I)/Cu(II)

Problem:



Lösung: Protein erzwingt eine Zwischenstellung

- ✦ reversibler Sauerstofftransport in Mollusken (blaues Blut)  
 und O<sub>2</sub>-Metabolismus (Braunfärbung von Äpfeln)



## Vorlesung Anorganische Chemie I: Übergangsmetalle

Dachlandschaft aus Titan

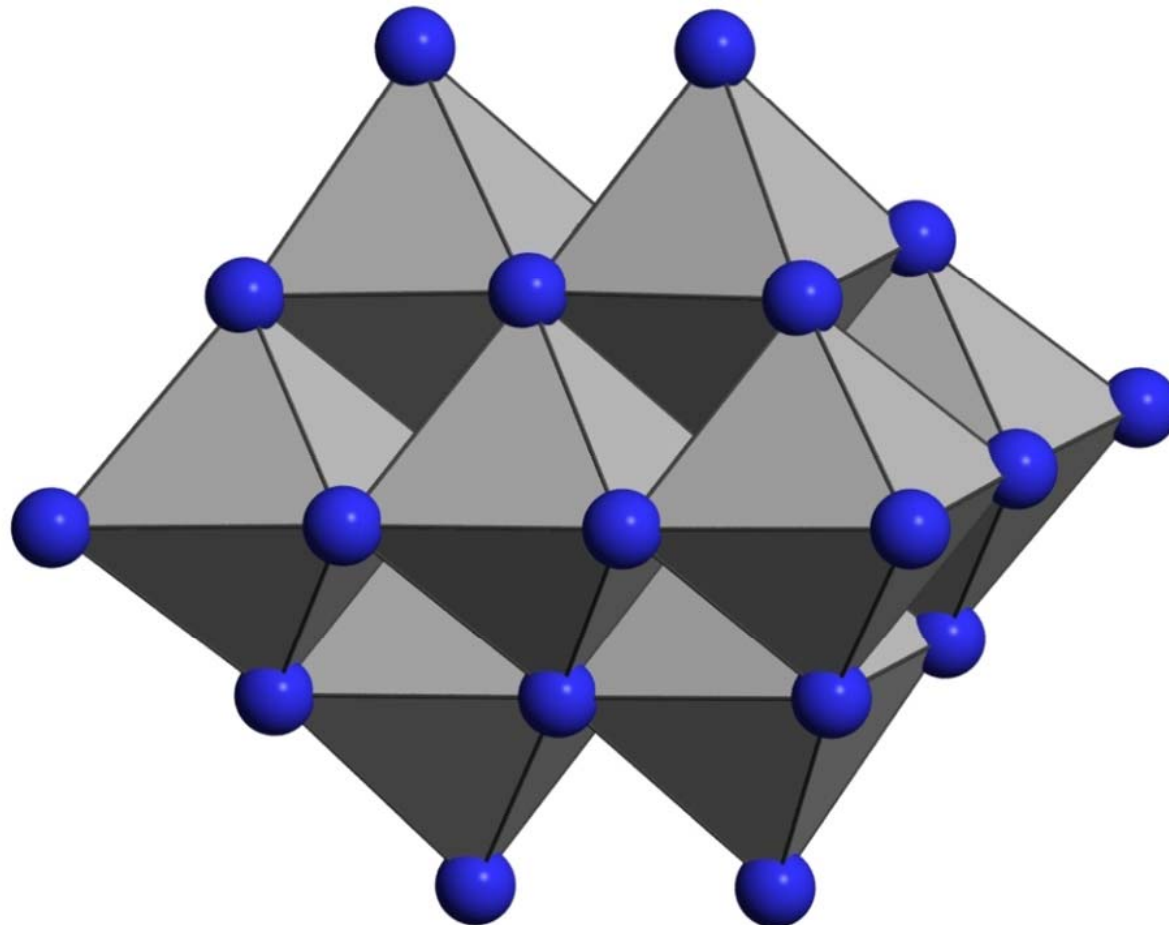


Guggenheim-Museum Bilbao

## Vorlesung Anorganische Chemie I: Übergangsmetalle

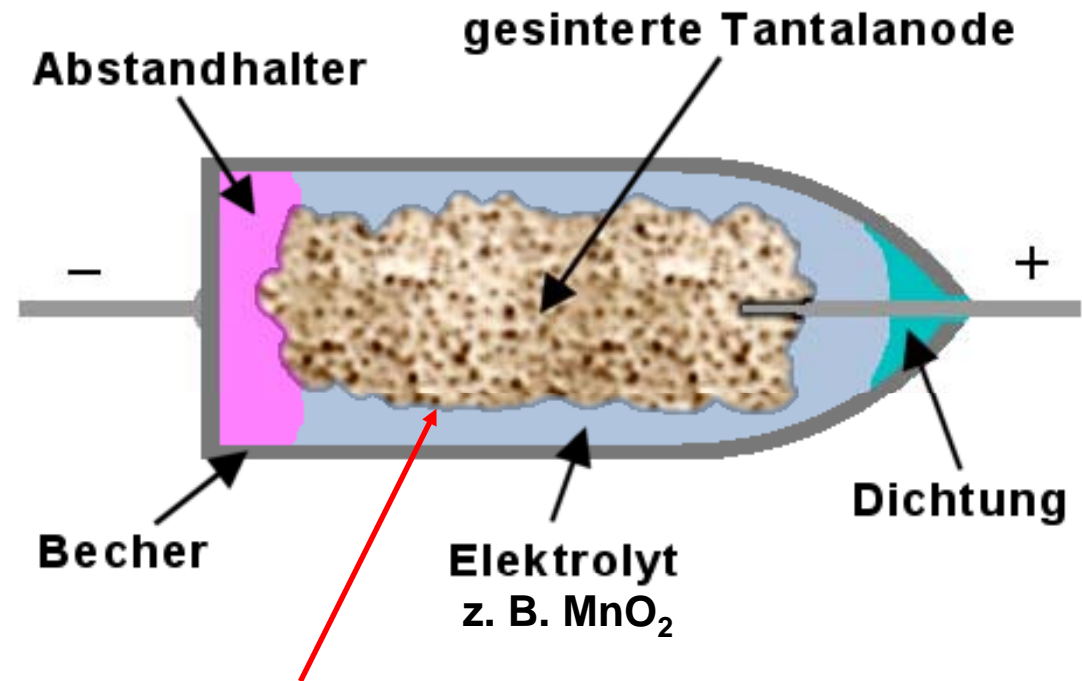
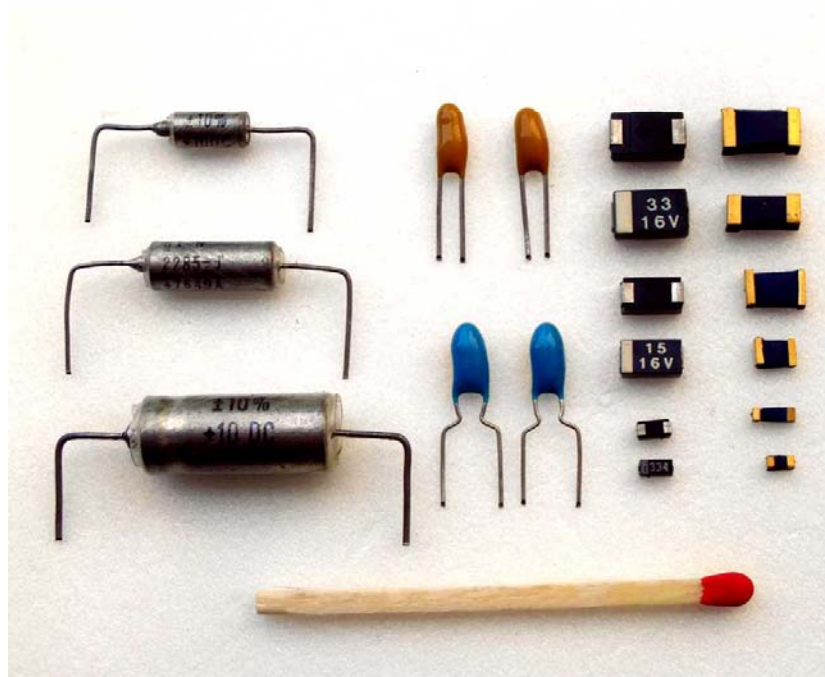
### Aufbau des $V_{10}O_{28}^{6-}$ -Ions

Oktaeder aus 6 Sauerstoffatomen  
jedes Oktaederzentrum enthält ein Vanadiumatom



# Vorlesung Anorganische Chemie I: Übergangsmetalle

## Tantalkondensatoren

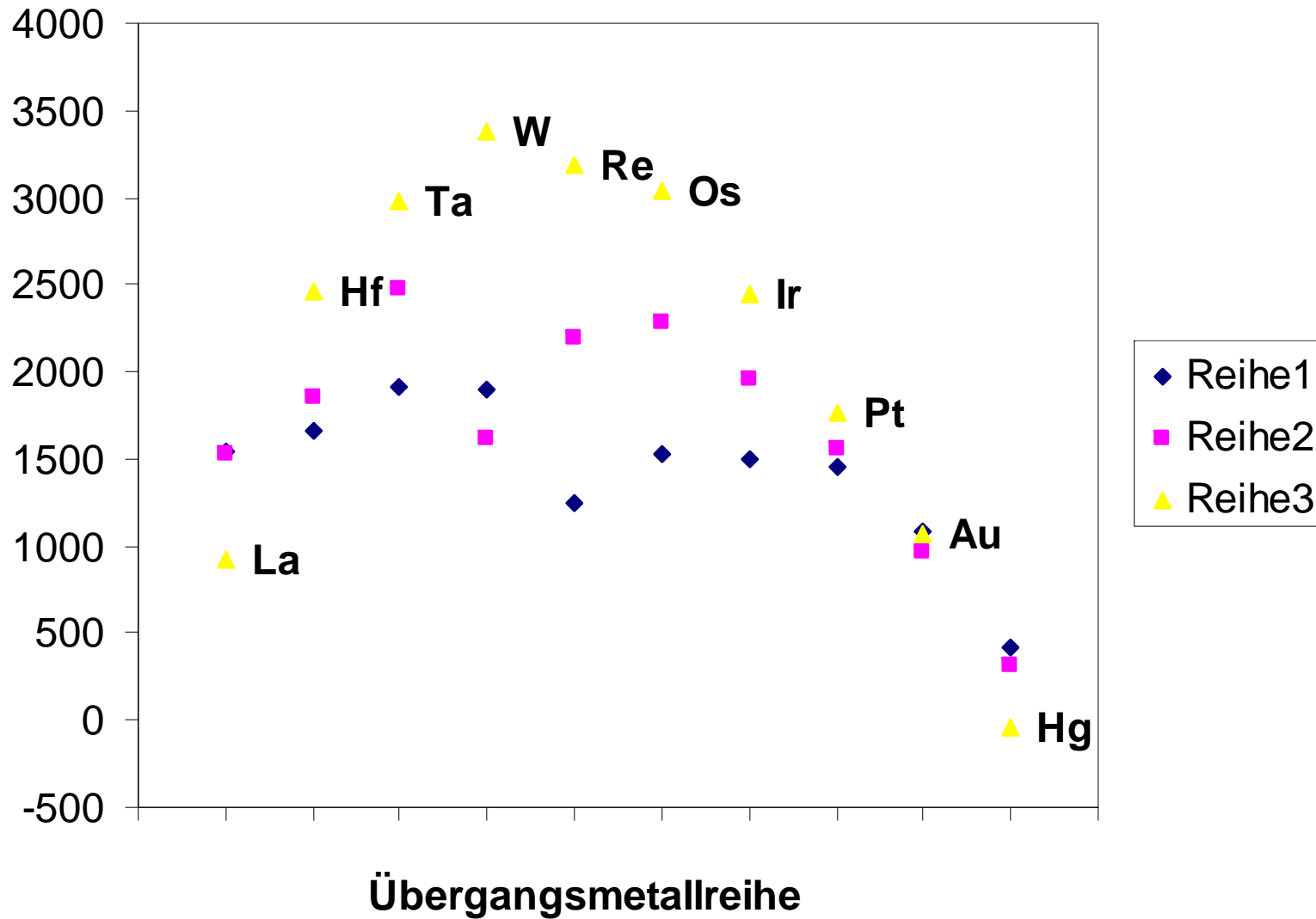


**Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schicht:**  
**hohe Spannungsfestigkeit: 625 V/μm**  
**10 V Tantal-Elko: 0.016 μm**

**Große Tantal-Vorkommen:**  
**Coltan: Columbit/Tantalit**  
**Dem. Rep. Kongo, Bürgerkriegsgebiet Nord-Kivu**

# Vorlesung Anorganische Chemie I: Übergangsmetalle

## Trends: Schmelzpunkte

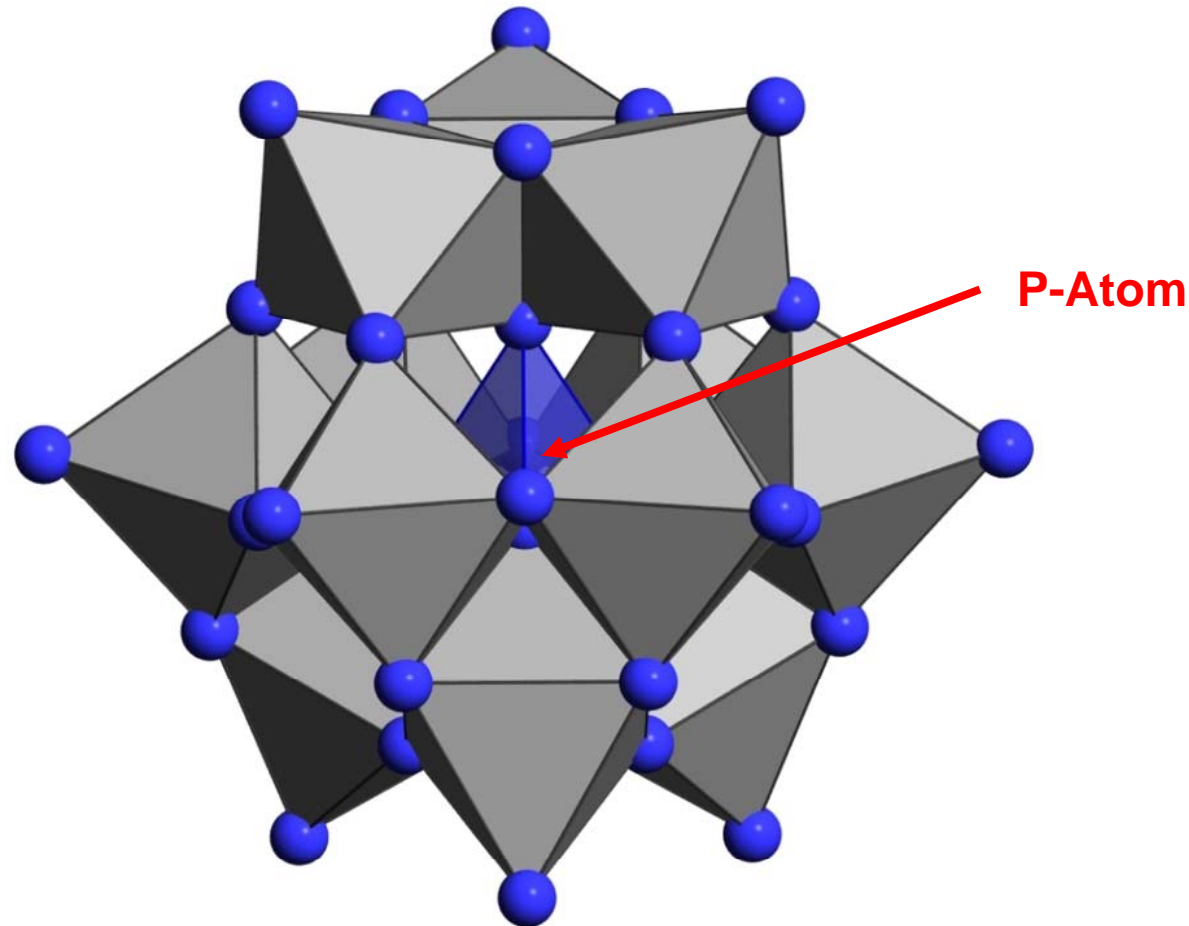


## Vorlesung Anorganische Chemie I: Übergangsmetalle

### Aufbau des $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ -Ions

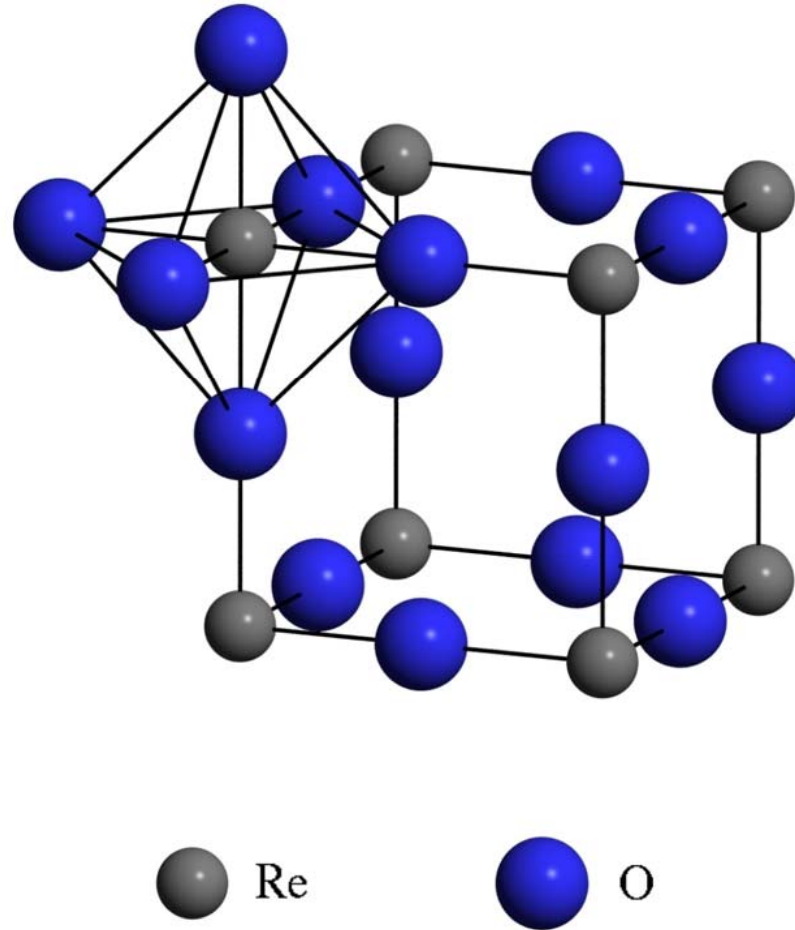
4x3 Oktaeder kantenverknüpft

bilden ein Tetraeder für das zentrale P-Atom



# Vorlesung Anorganische Chemie I: Übergangsmetalle

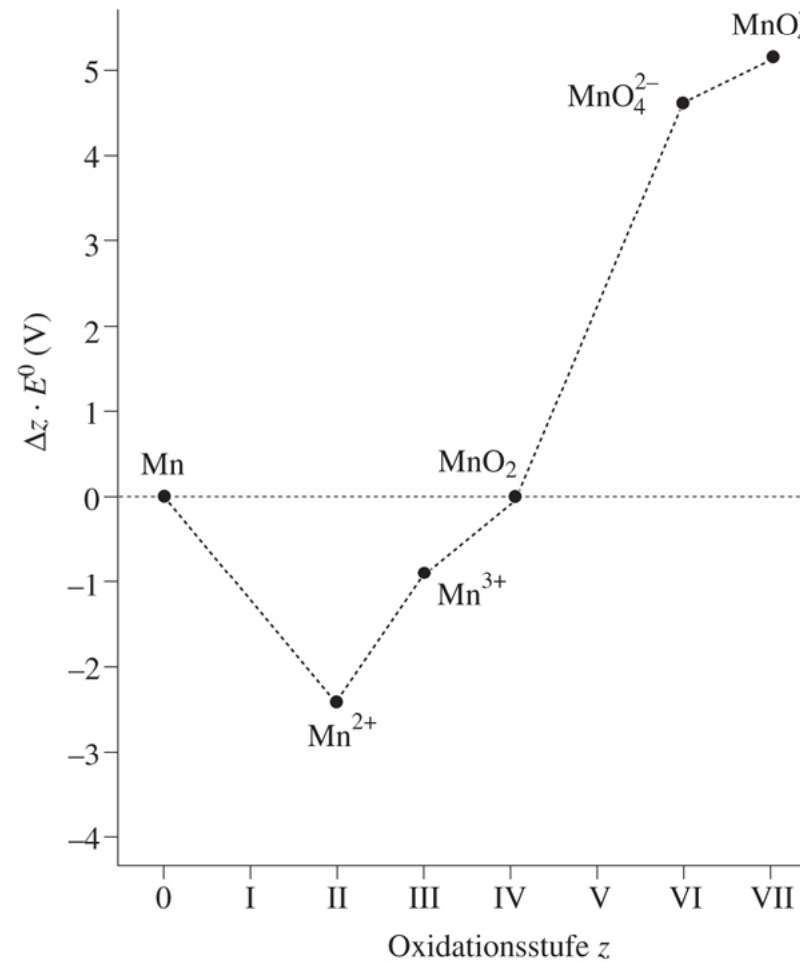
## Strukturtyp: $\text{ReO}_3$



Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung24-24.jpg

# Vorlesung Anorganische Chemie I: Übergangsmetalle

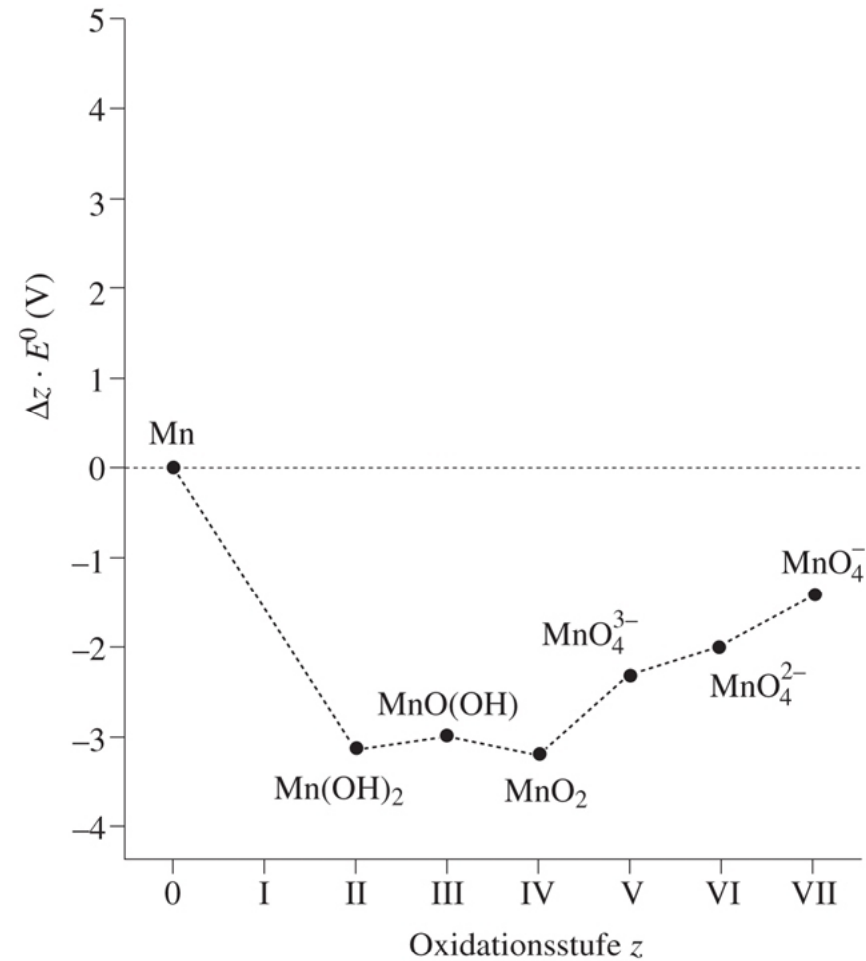
## FROST-Diagramm für Mangan in saurer Lösung



Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung24-25.jpg

# Vorlesung Anorganische Chemie I: Übergangsmetalle

## FROST-Diagramm für Mangan in alkalischer Lösung



Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung24-26.jpg

# Vorlesung Anorganische Chemie I: Übergangsmetalle

## Manganknollen auf dem Meeresgrund



Manganknollen-Kollektor bei der Arbeit

(Vision von 1984)

