

Chemie der Hauptgruppenelemente

Hansjörg Grützmacher

hgruetzmacher@ethz.ch

Sekretariat: Frau Rüegg H 129

- Ziel:
- Kenntnis allgemeiner Begriffe und Definitionen.
 - Strukturchemie von anorganischen Verbindungen.
 - Kenntnis der grundlegenden Verbindungstypen, ihrer Eigenschaften und Reaktivität.

Übungen

Jan Cvangros

cvengros@inorg.chem.ethz.ch

H 101

Bibliothek Universität Bologna ca. 1600



Wissenschaftliche Veröffentlichungen

1980: 450'000 ca. 45'000 Chemie
2017: 2.5 Millionen ca. 250'000 Chemie

Allgemeine Begriffe und Definitionen

Teil 1

Literatur

Catherine E. Housecroft & Edwin C. Constable
Chemistry 4th Edition, 2010
Kapitel 3.1 – 3.21, Seiten 86 – 125.

hgruetzmacher@ethz.ch

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	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts		Og	

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Now Invent.™

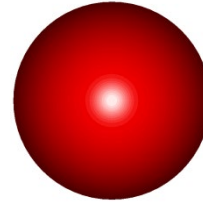
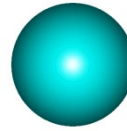


Nanyang

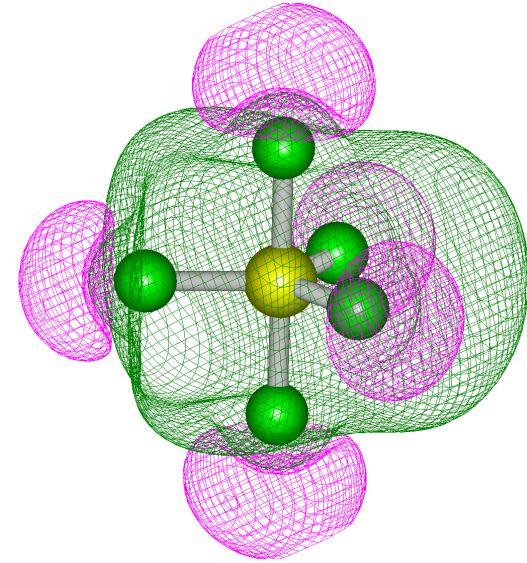
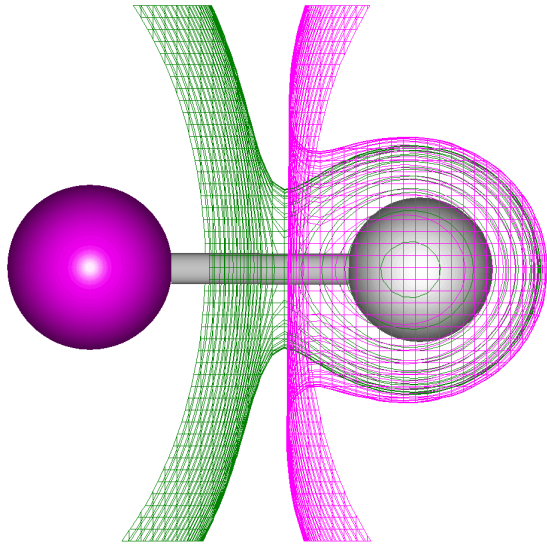
.....alleine China hat mehr als 100 Städte mit > 5 Millionen Einwohnern

Atome

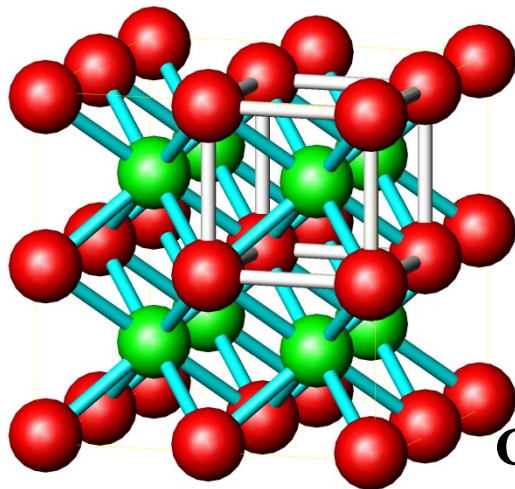
Ionenpaare $A^+ B^-$



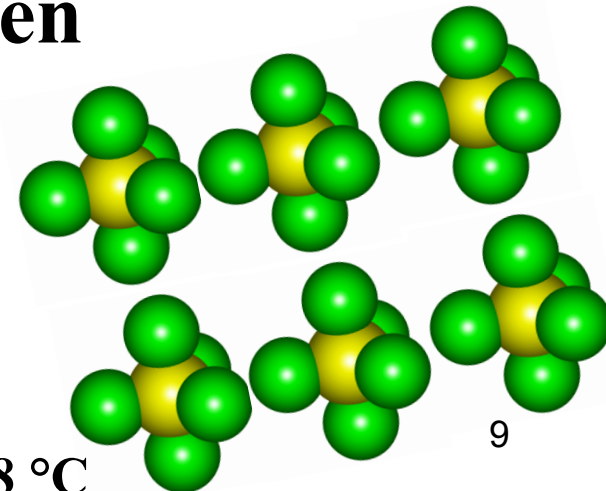
Moleküle



**Festkörperstrukturen
(Gitter)
Materialien**



CsCl
Schmp. 645 °C



PF₅
Schmp. -93.8 °C



Werner Heisenberg

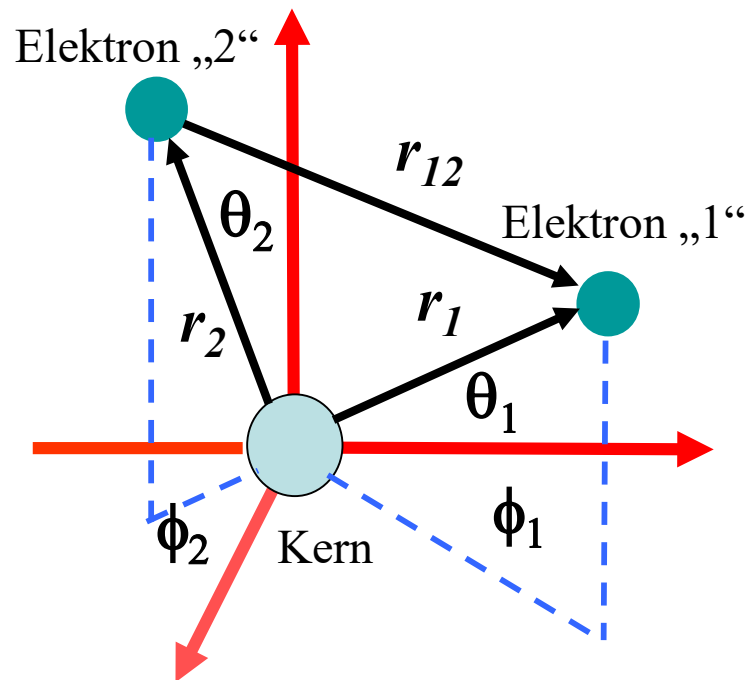
Max Born

Friedrich Hund

**Göttingen 1966
(70. Geburtstag Hund)**

Der Ort der Elektronen ist unbestimmt (*Heisenberg'sche Unschärfe-Relation*).

Das macht die Bestimmung von r_{12} , der Elektron-Elektron-Wechselwirkung und eine exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung für ein Mehrelektronensystem unmöglich!



Mehrelektronensysteme

1. Wellenfunktionen für Mehrelektronensysteme sind nicht exakt lösbar. Jedoch: Die Orbitale sind wasserstoffähnlich.
2. Orbitale werden durch die Quantenzahlen n , l und m beschrieben.
3. Die winkelabhängigen Wellenfunktionen ϕ , θ haben die gleichen Formen wie Einelektronen-(H)-Orbitale .
4. Wegen der erhöhten Kernladung sind die Radialfunktionen R zu kleineren Radien kontrahiert. Die Orbitalenergien sind niedriger.
6. Wichtig: Die Energie des Orbitals hängt von n und l ab!
Aufhebung der Entartung von s , p und d Orbitalen.

Mehrelektronensysteme

Pauliprinzip (Ausschlussprinzip):

Zwei Elektronen dürfen niemals in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen; jedes Orbital kann nur maximal mit zwei Elektronen besetzt werden (einem α, β -Elektronenpaar).

Bedingt die Definition der Spinquantenzahl m_s ($+1/2, -1/2$).

Aufbauprinzip

Ein Orbitalschema wird immer bei den niedrigsten Energien beginnend zu den höchsten Energien besetzt.

(Auffüllen des Schemas von „*unten nach oben*“)

Hund'sche Regel:

Entartete Orbitale werden zunächst einfach mit Elektronen **gleichen** Spins besetzt.

Mehrelektronensysteme

	Ionisierungsenergie	Kernladung
	I_V	Z
H:	1313 kJ mol ⁻¹	+1
He ⁺ :	5250 kJ mol ⁻¹	+2
He:	2372 kJ mol ⁻¹	+2
Li:	520 kJ mol ⁻¹	+3

Warum sind die Ionisierungsenergien für He und Li so „niedrig“?

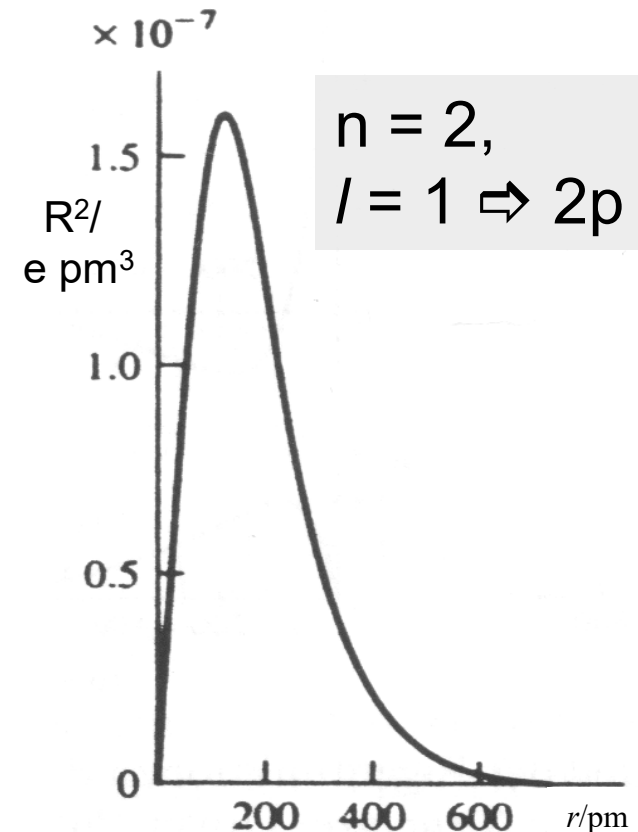
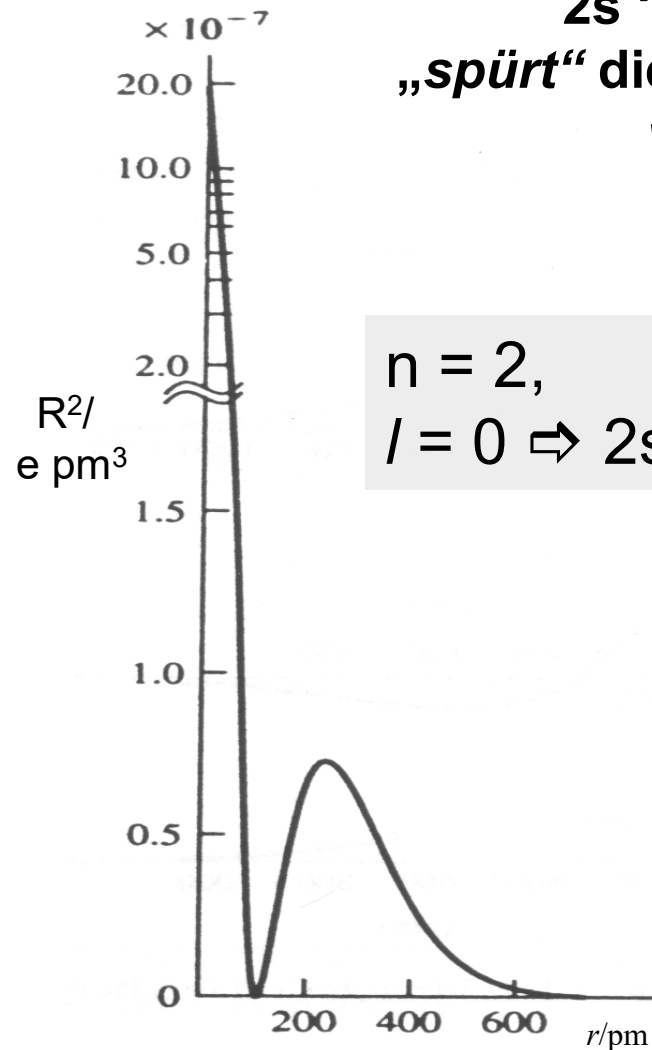
Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung in Mehrelektronensystemen wirkt sich wie eine **Abschirmung der Kernladung** aus.

Warum haben die ns Orbitale eine niedrigere Energie als die np Orbitale?

R^2 , physikalisch relevant, relative Elektronendichte-Verteilung als Funktion von r . Für s Orbitale am Kernort *maximal*, für alle anderen Orbitale (p,d, f,..) ist $R^2 = 0$.

**2s “durchdringt” den Rumpf,
„spürt“ die Kernladung Z stärker und wird
weniger abgeschirmt:**

$$E_{2s} < E_{2p}$$



Mehrelektronensysteme

Bis $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6$ (Ar, $Z = 18$) dominiert n die Energie der Orbitale.

Ab K ($Z = 19$) macht sich der Einfluss von l bemerkbar:

Elektronenkonfiguration K = (Ar) $4s^1$

$4s$ wird vor dem $3d$ Orbital besetzt;

Begründung:

$4s$ *durchdringt* den Rumpf gut, Einfluss der Kernladung hoch: $\rightarrow E_{4s} < E_{3d}$.

Ist $4s$ besetzt (Ca, $Z = 20$), so wird ab Sc ($Z = 21$) das $3d$ -Orbital vor dem $4p$ vollständig besetzt: $\rightarrow E_{3d} < E_{4p} \rightarrow \text{Sc} = (\text{Ar}) 4s^2 3d^1$

Mit Sc beginnt die erste Übergangsmetallreihe, in der sukzessive das $3d$ Orbital besetzt wird:

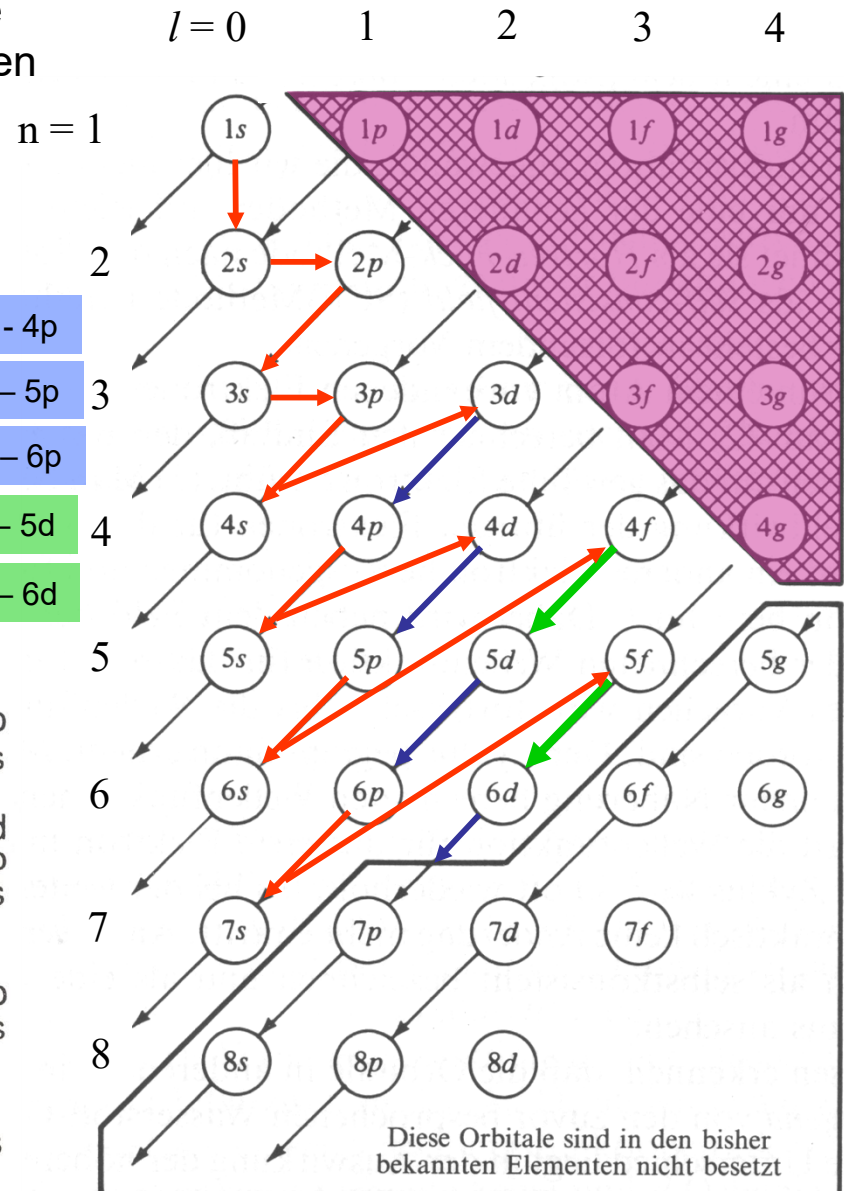
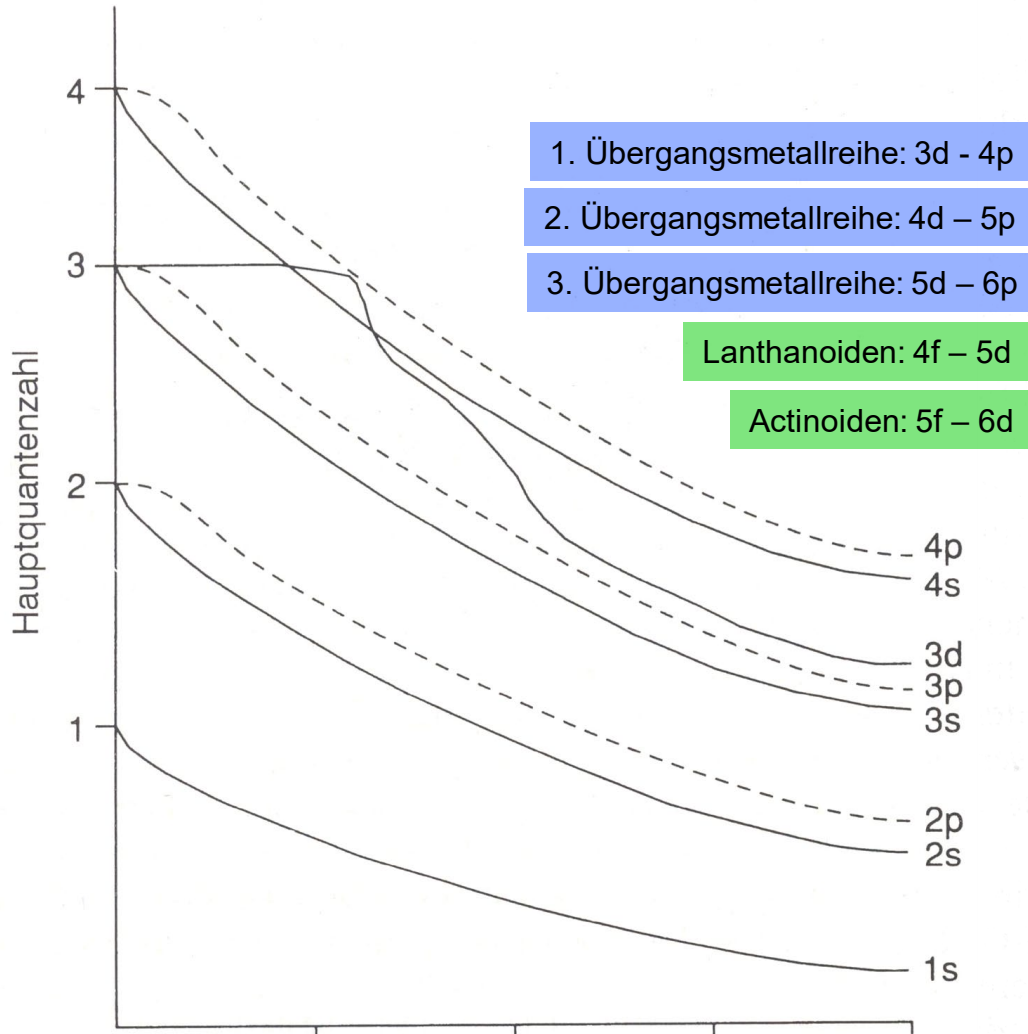
Sc $4s^2 3d^1$ / Ti $4s^2 3d^2$ / V $4s^2 3d^3$ / Cr $3d^5 4s^1$ / Mn $4s^2 3d^5$ /

Fe $4s^2 3d^6$ Co $4s^2 3d^7$ / Ni $4s^2 3d^8$ / Cu $3d^{10} 4s^1$ / Zn $4s^2 3d^{10}$

Ausnahmen

Mehrelektronensysteme

Für H sind die Energien der s, p und d-Orbitale für jedes n entartet. Für alle anderen Atome sind die Energien dieser Orbitale nicht entartet. Sie werden jedoch mit zunehmendem Z immer ähnlicher.



Mehrelektronensysteme: Slater-Regeln

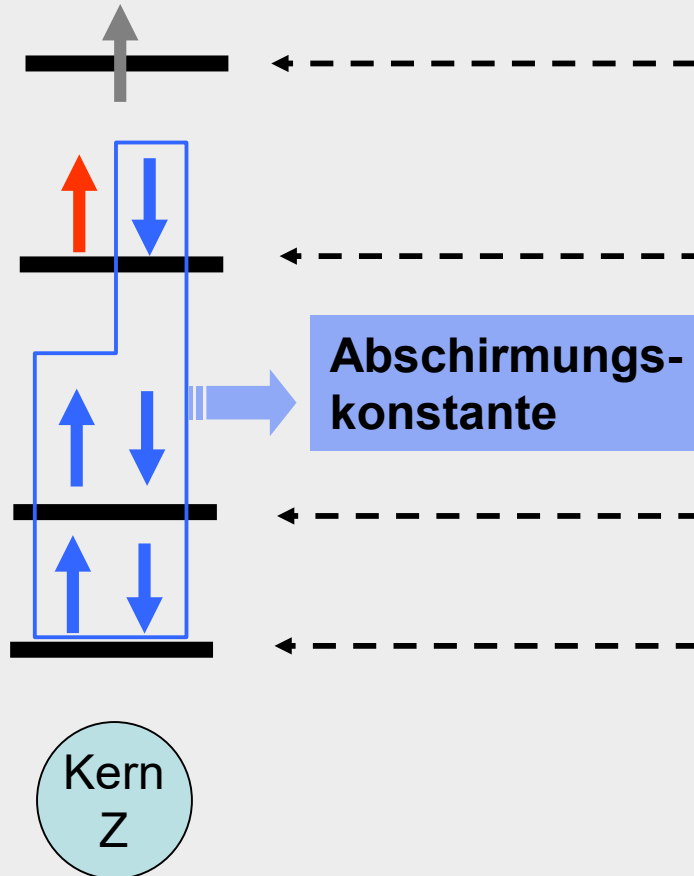
Orbitalenergie:

$$E_n \approx - \frac{2\pi^2 m Z_{\text{eff}}^2 e^4}{n h^2}$$

Effektive Kernladungszahl:

$$Z_{\text{eff}} = Z - S$$

Abschirmungskonstante S für ein ns oder np Elektron



Blau

Rot

Grau

: Abschirmende Elektronen, n^S

: betrachtetes Elektron, n

: Elektronen, die nicht zu S beitragen, n' .

Elektronen mit $n' > n$: $S = 0$

Elektronen mit $n^S = n$ schirmen Z nur schwach ab (35%): $S = 0.35$

Elektronen $n^S = n - 1$ schirmen Z um 85% ab
 $S = 0.85$

kernnahe Elektronen $n^S < n - 1$ schirmen Z zu 100% ab: $S = 1.0$

Berechnung von Z_{eff} für Mehrelektronensysteme nach Slater

Berechnung der Abschirmungskonstante für ein s oder p (Valenz)elektron:

$$S = 0.35 \sum e_{(n^s=n)} + 0.85 \sum e_{(n^s=n-1)} + 1.0 \sum e_{(n^s < n-1)}$$

Beispiel: S für ein s,p-Valenzelektron in einem S-Atom:

Konfiguration: $(1s^2)$, $(2s^2, 2p^6)$, $(3s^2, 3p^4)$

$$S = (2 \times 1.0) + (8 \times 0.85) + (5 \times 0.35) = 10.55;$$

$$Z_{\text{eff}} = 16 - 10.55 = 5.45$$

Beachte:

d-Elektronen schirmen nach dieser Regel genauso effektiv ab wie s,p-Elektronen. Das ist nicht richtig.

Es ist auch nicht richtig, dass s und p Elektronen gleich effizient sind. Wird in modernen Verfahren zur Bestimmung von Z_{eff} berücksichtigt.

Effektive Kernladungszahlen Z_{eff} nach den Slater-Regeln

2.	B 2.60	C 3.25	N 3.90	O 4.55	F 5.20	Ne 5.85
3.	Al 3.50	Si 4.15	P 4.80	S 5.45	Cl 6.10	Ar 6.75
4.	Ga 5.00	Ge 5.65	As 6.30	Se 6.95	Br 7.60	Kr 8.25
5.	In 5.00	Sn 5.65	Sb 6.30	Te 6.95	I 7.60	Xe 8.25
6.	Tl 5.00	Pb 5.65	Bi 6.30	Po 6.95	At 7.60	Rn 8.25

Trends: Innerhalb einer Periode: Z_{eff} steigt regelmässig um 0.65.

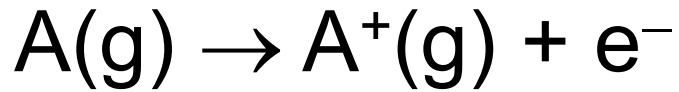
Innerhalb einer Gruppe: Z_{eff} nimmt (schwächer) zu:

2. zur 3. Periode: $\Delta Z_{\text{eff}} = 0.9$,

3. zur 4. Periode: $\Delta Z_{\text{eff}} = 1.5$.

Ab 4. Periode: Z_{eff} konstant.

Ionisierungsenergien



Trends:

Innerhalb einer Periode nimmt I_v zu.

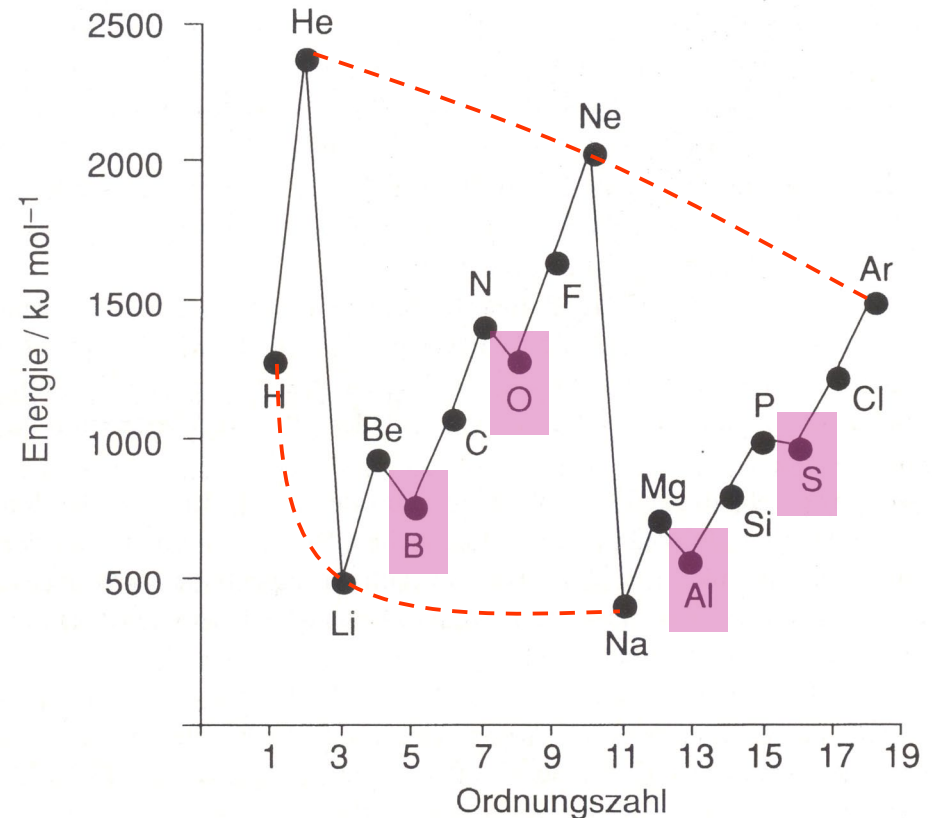
Begründung: $I_v \sim Z_{\text{eff}}$.

Innerhalb einer Gruppe nimmt I_v ab obwohl Z_{eff} zunimmt.

Begründung : Gegenläufiger Effekt

$I_v \sim Z_{\text{eff}}$ vs. $I_v \sim 1/n$.

1. atomare Ionisierungsenergie, I_v , (kJ mol^{-1})
der Elemente aus Gruppe 13 – 18



„Anomalien“:

$I_v(\text{B}) \ll I_v(\text{Be})$ und $I_v(\text{O}) \ll I_v(\text{N})$

$I_v(\text{Al}) < I_v(\text{Mg})$ und $I_v(\text{S}) < I_v(\text{P})$

Elektronenaffinität:

Chemistry, Kap. 8.5, Seiten 288 - 291



$$I_V(A^-) = E_A$$

Trends:

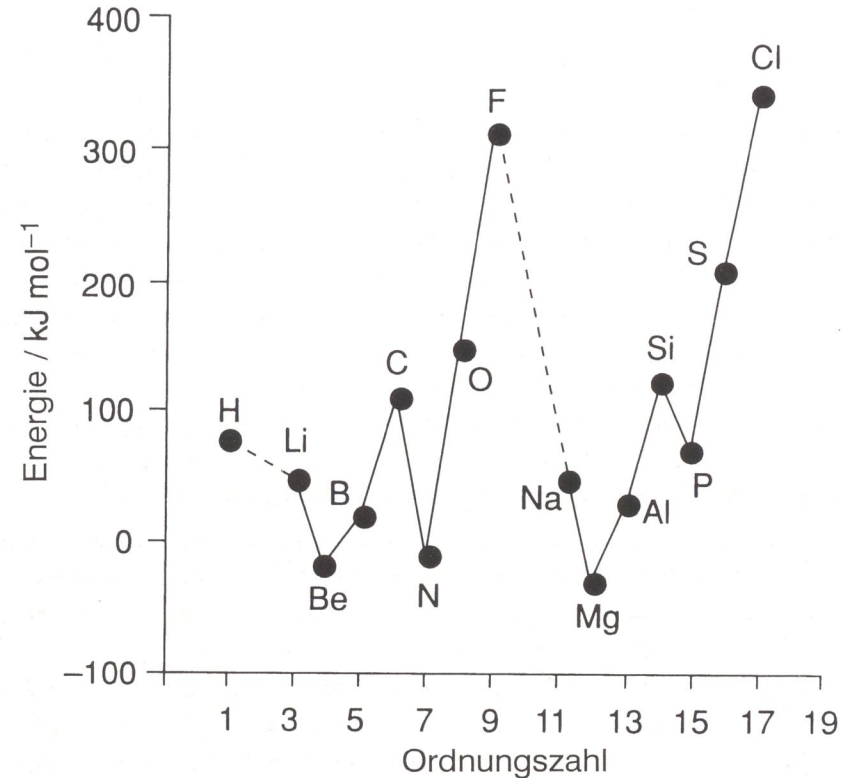
Innerhalb einer Periode nimmt E_A zu.

Begründung: $E_A \sim Z_{\text{eff}}$.

Die EA's weisen besonders viele „Anomalien“ auf:

- $E_A(\text{N}) < E_A(\text{O})$
- $E_A(\text{2. Periode}) < E_A(\text{3. Periode})$
- E_A (Edelgase) sind negativ,
Zerfall der Edelgasanionen stark exotherm (-30 bis -40 kJ mol⁻¹)

Elektronenaffinität (kJ mol⁻¹) der
Elemente aus Gruppe 13 – 18



r_{kov} (kovalente Radien) der p-Block-Elemente (Å)

B 0.88	C 0.77	N 0.70	O 0.66	F 0.64	Ne —
Al 1.25	Si 1.17	P 1.10	S 1.04	Cl 0.99	Ar —
Ga 1.25	Ge 1.22	As 1.21	Se 1.17	Br 1.14	Kr 1.10
In 1.50	Sn 1.40	Sb 1.41	Te 1.37	I 1.33	Xe 1.30
Tl 1.55	Pb 1.54	Bi 1.52	Po 1.53	At —	Rn —

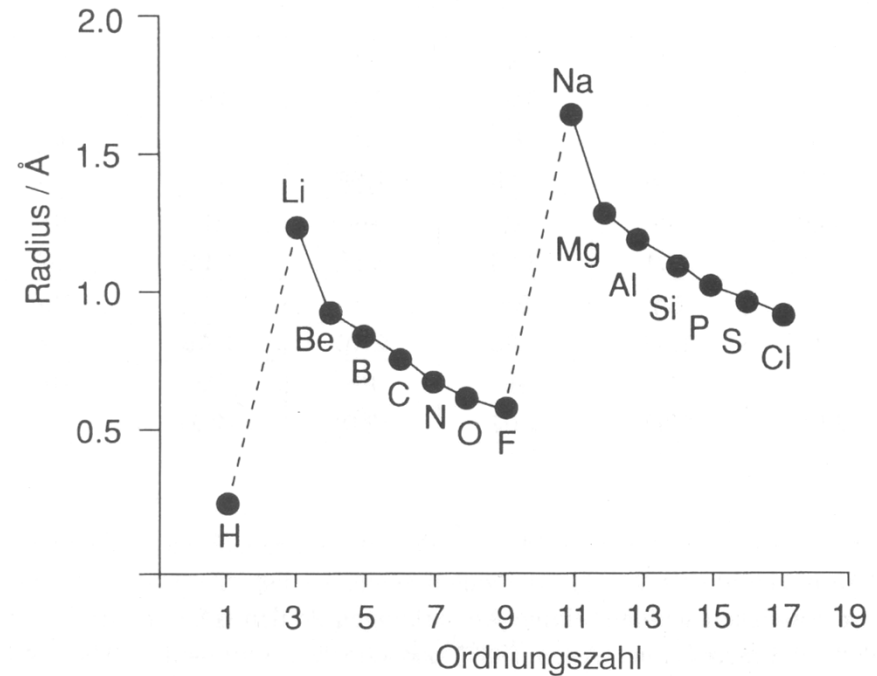
r_{kov} nehmen innerhalb einer Gruppe zu:

$$r_{\text{kov}} \sim n$$

r_{kov} nehmen innerhalb einer Periode ab:

$$r_{\text{kov}} \sim 1/Z_{\text{eff}}$$

Die Radien von Kationen sind kleiner, die Radien von Anionen sind grösser als die Kovalenzradien der entsprechenden Atome



Spektroskopische Elektronegativität

Definition nach Pauling: Vermögen eines *Atoms in einem Molekül*, die Elektronendichte an sich heranzuziehen.

$$\chi_{\text{spec}} = (m \varepsilon_p + n \varepsilon_s) / (m + n)$$

$\varepsilon_p, \varepsilon_s$: gemittelte Ionisierungsenergien der s- bzw. p-Orbitale
 m, n : Anzahl der p- bzw. s-Elektronen

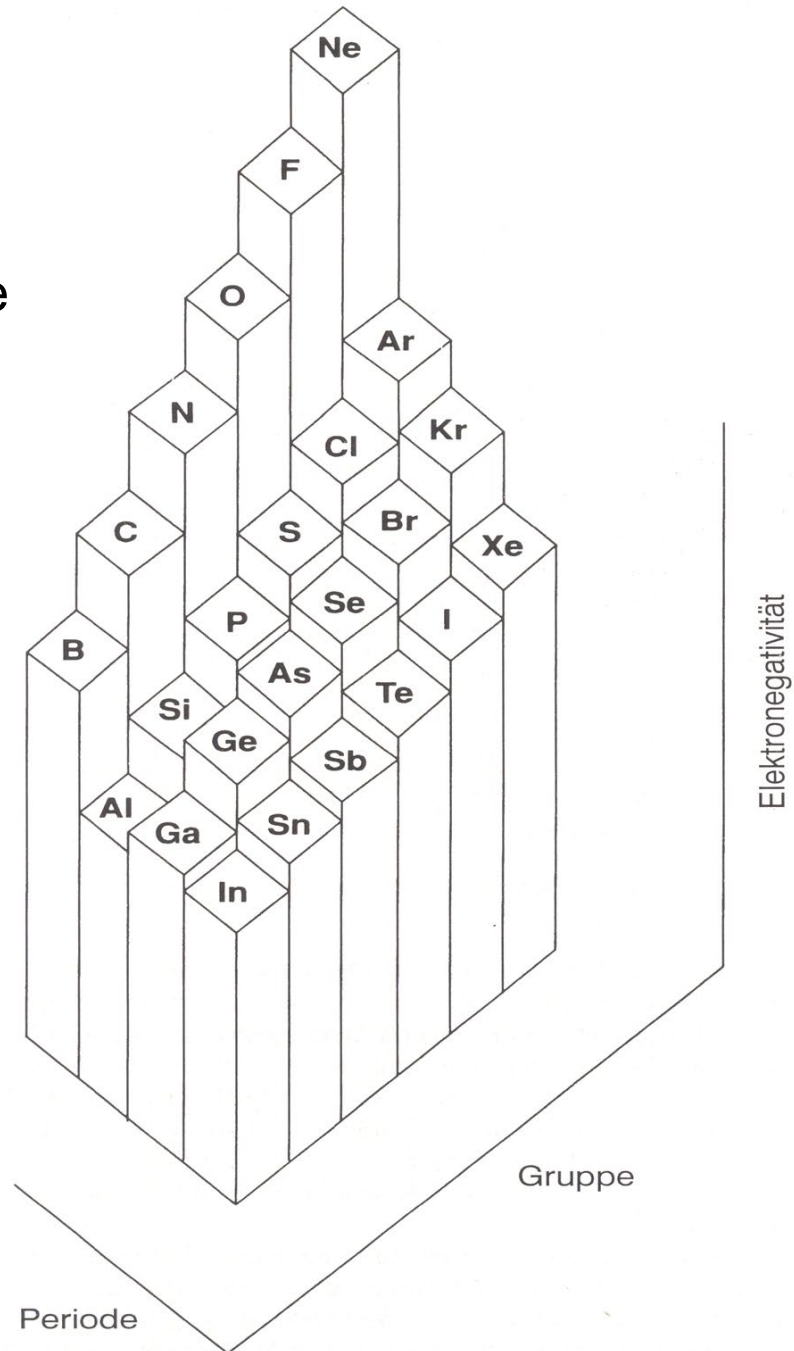
Für die p-Block-Elemente berechnete Allen-Elektronegativitäten

B 2.051	C 2.544	N 3.066	O 3.610	F 4.193	Ne 4.787
Al 1.613	Si 1.916	P 2.253	S 2.589	Cl 2.869	Ar 3.242
Ga 1.756	Ge 1.994	As 2.211	Se 2.424	Br 2.685	Kr 2.966
In 1.656	Sn 1.824	Sb 1.984	Te 2.158	I 2.359	Xe 2.582

Spektroskopische Elektronegativität

3D-Periodensystem nach Allen

Warum ist χ_{spec} von Ga, Ge
grösser als von Al, Si?



Allgemeine Begriffe und Definitionen

Teil 2

Literatur

“Valence, Oxidation Number, and Formal Charge:
Three Related but Fundamentally Different Concepts.”

Gerard Parkin, *J. Chem. Educ.* **2006**, 83, 5, 791

hgruetzmacher@ethz.ch

Valenz, Oxidationszahl, Koordinationszahl & Formalladung

Valenzelektronenzahl = Zahl von Valenzelektronen an einem Atom
in einem Molekül (\Rightarrow Oktett- und 18 Elektronenregel)

Valenz = Anzahl von Elektronen, die ein Atom für Bindungen
zu seinen Nachbaratomen verwendet.

(N.V. Sidgwick, the Electronic Theory of Valency; The Clarendon Press, Oxford 1927)

$$\text{Valenz} = \begin{array}{l} \text{Zahl der Valenz-} \\ \text{elektronen} \\ \text{in dem freien Atom} \end{array} - \begin{array}{l} \text{Zahl der nicht-bindenden} \\ \text{Elektronen des} \\ \text{«Atoms im Molekül»} \end{array}$$

Valenz

- Vernünftige Resonanzstruktur (Molekülformel reicht nicht).
- Valenz eines «Atoms in einem Molekül» kann die Anzahl der Valenzelektronen des freien Atoms (Gruppenvalenz) nicht übersteigen:

Maximale Valenz eines «Atoms in einem Molekül» = Gruppenvalenz

Valenz < Gruppenvalenz:

(i) möglich → nicht-bindende Elektronen.

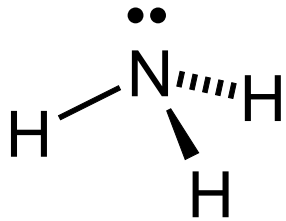
Valenz (scheinbar) > Gruppenvalenz:

(ii) **unmöglich** → unkorrekte Formulierung des Moleküls

(iii) nicht alle Bindungen sind 2-Zentren-2-Elektronen (2z-2e) Bindungen

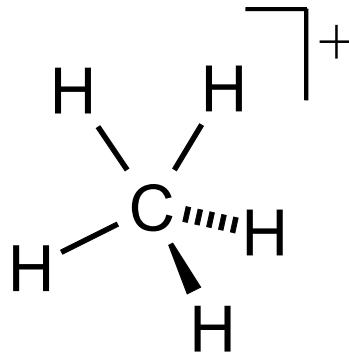
Valenz

Beispiele



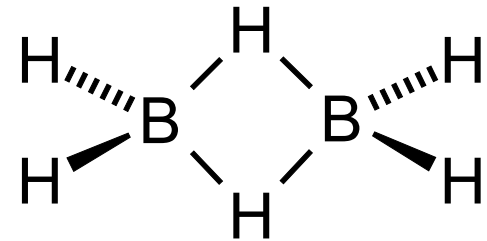
$$\text{Valenz} = \text{N: } 5 - 2 = 3$$
$$\text{H: } 1 - 0 = 1$$

*freies Elektronenpaar
drei 2z-2e Bindungen*



$$\text{C: } 4 - 0 = 4 \neq 5$$
$$\text{H: } 1 - 0 = 1$$

*kein freies Elektronenpaar
2z-2e Bindungen ?*



$$\text{B: } 3 - 0 = 3 \neq 4$$
$$\text{H: } 1 - 0 = 1 \neq 2$$

*kein freies Elektronenpaar
2z-2e Bindungen ?*

Formale Oxidationszahl

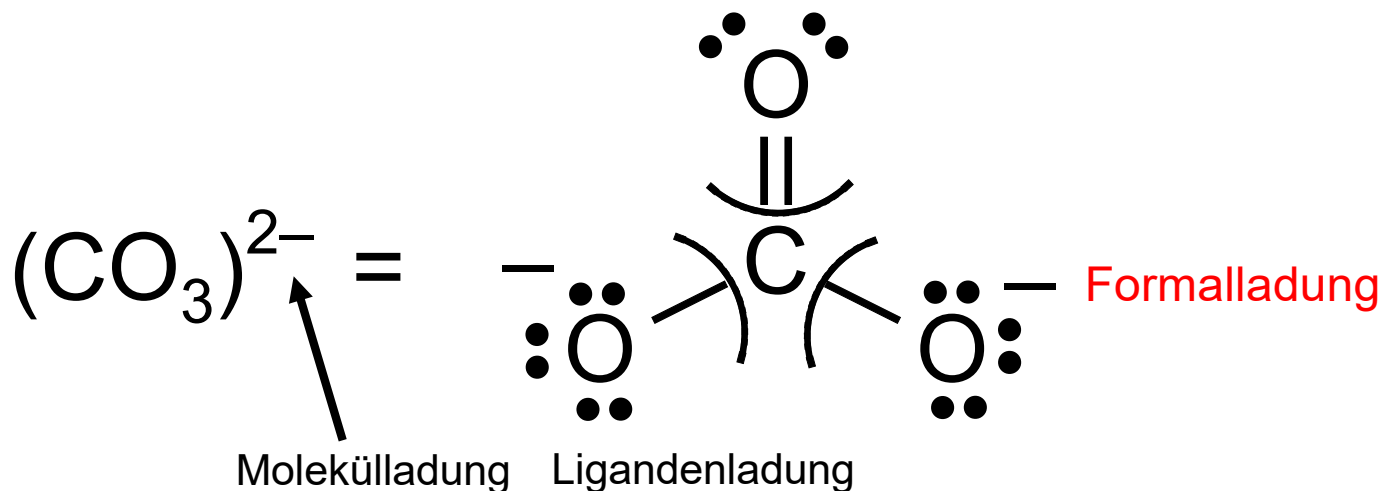
Aufbau eines Moleküls: *ionisch*

Heteronukleare Bindungen: *heterolytisch* spalten

(Elektronegativität, geschlossene Elektronenschalen beachten)

Homonukleare Bindungen: *homolytisch* spalten.

Formale Oxidationszahl	=	Ladung des Moleküls	–	Ladung auf den Liganden
-------------------------------	----------	----------------------------	----------	--------------------------------



Kohlenstoff: $(-2) - (3 \times -2) = +4$

Sauerstoff: $(-2) - [+4 + (2 \times -2)] = -2$

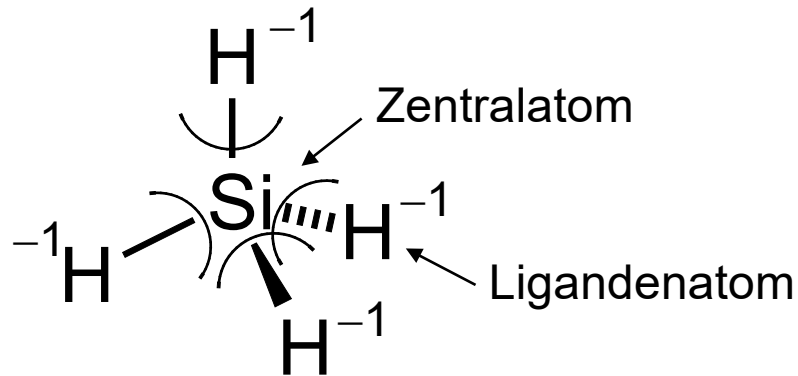
Valenz & formale Oxidationszahl

Beispiele

Heteronukleare Bindungen = heterolytischer Bindungsbruch;

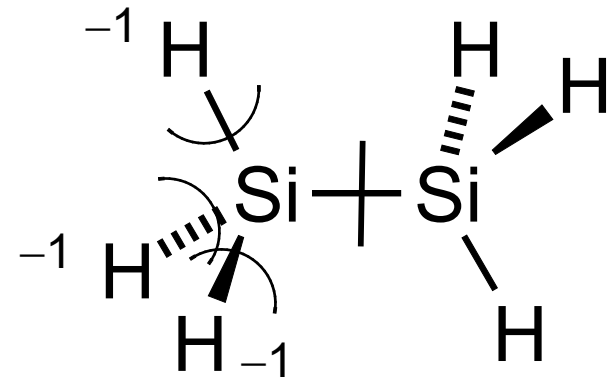
Homonukleare Bindungen = homolytischer Bindungsbruch;

O.Z. = Molekülladung - Ligandenladungen



$$\text{O.Z.}(\text{Si}) = 0 - (4 \times -1) = +4$$

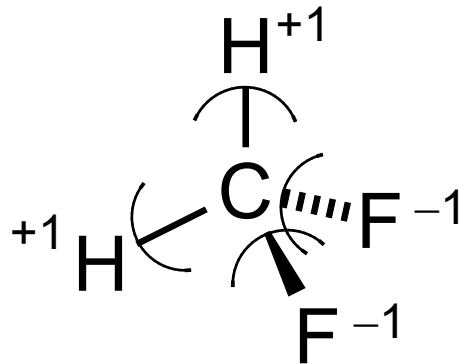
$$\text{Valenz: Si} = 4$$



$$\text{O.Z.}(\text{Si}) = 0 - (3 \times -1) = +3$$

$$\text{Valenz: Si} = 4$$

$$\text{O.Z.} \neq \text{Valenz}$$



$$\text{O.Z.}(\text{C}) = 0 - [(2 \times -1) + (2 \times 1)] = 0$$

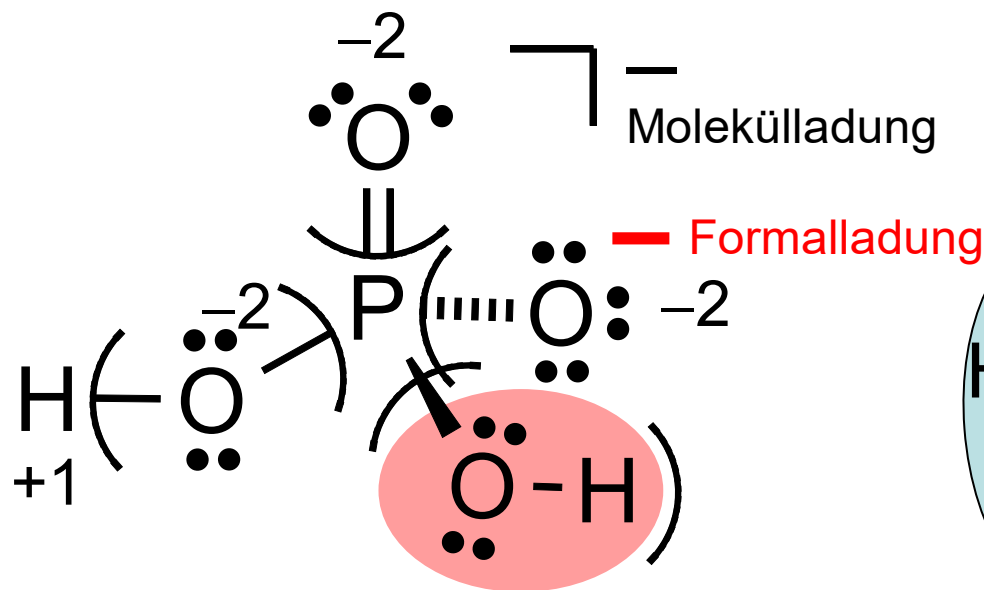
$$\text{Valenz: C} = 4$$

$$\text{O.Z.} \neq \text{Valenz}$$

Valenz & formale Oxidationszahl

Beispiele

Dihydrogenphosphat: $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$

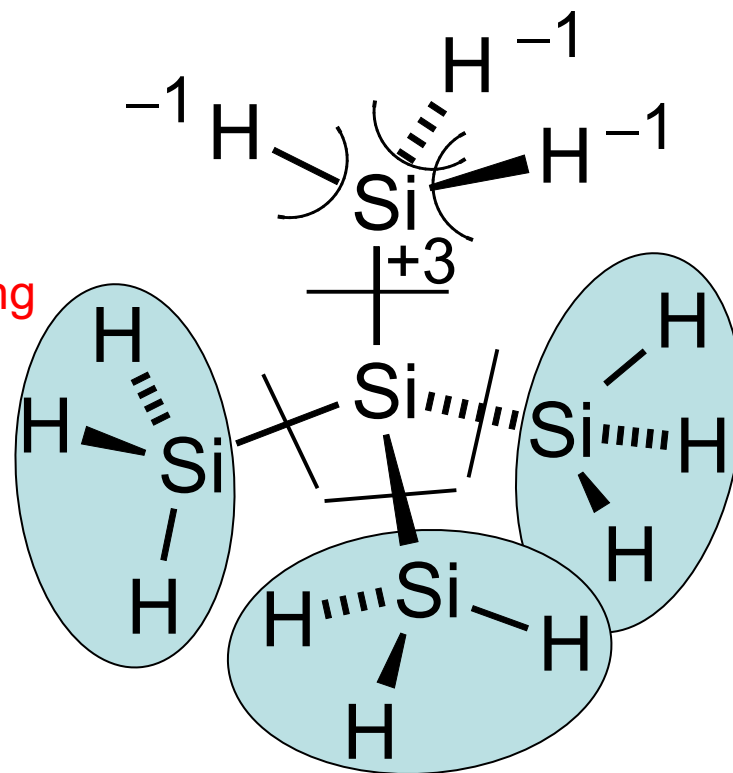


Gruppenladung OH = -1

$$\text{O.Z. (P)} = -1 - [(2 \times -2) + (2 \times -1)] = +5$$

Valenz = 5

Tetrasilylsilan: $(\text{H}_3\text{Si})_4\text{Si}$



Gruppenladung $\text{SiH}_3 = 0$

$$\text{O.Z. (Si)} = 0 - (4 \times 0) = 0$$

Valenz = 4

$$\text{O.Z. (Si)} = +3$$

Valenz = 4

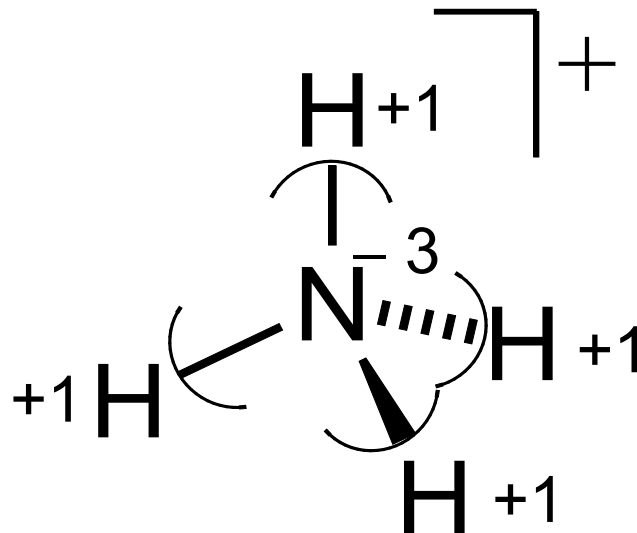
Valenz & formale Oxidationszahl

Keine systematische Übereinstimmung von Valenz und Oxidationszahl

Valenz \neq formaler Oxidationszahl, wenn:

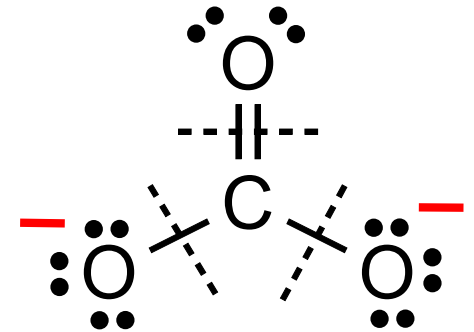
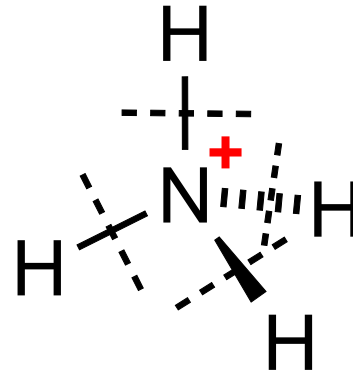
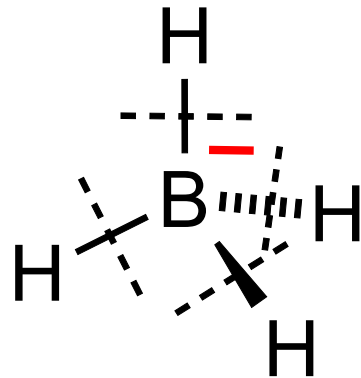
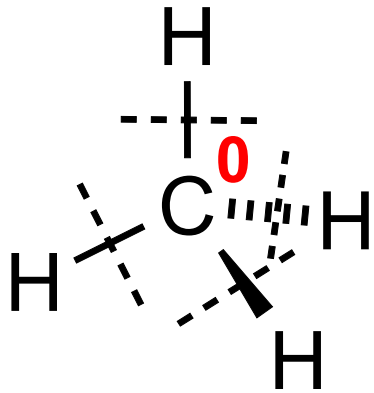
- (i) homonukleare Bindungen
- (ii) entgegengesetzte Ligandenladungen (z.B. H^+ , Cl^-).
- (iii) Molekül ist geladen und Ligand dissoziiert als Kation (z. B. H^+):

Beispiel: N = pentavalent (Valenz = 5); Oxidationszahl = -3 .



Formalladung

$$\text{Formalladung} = \text{Zahl der Valenzelektronen in dem freien Atom A} - \text{Zahl der Elektronen auf dem Atom A im Molekül nach homolytischem Bruch aller Bindungen}$$

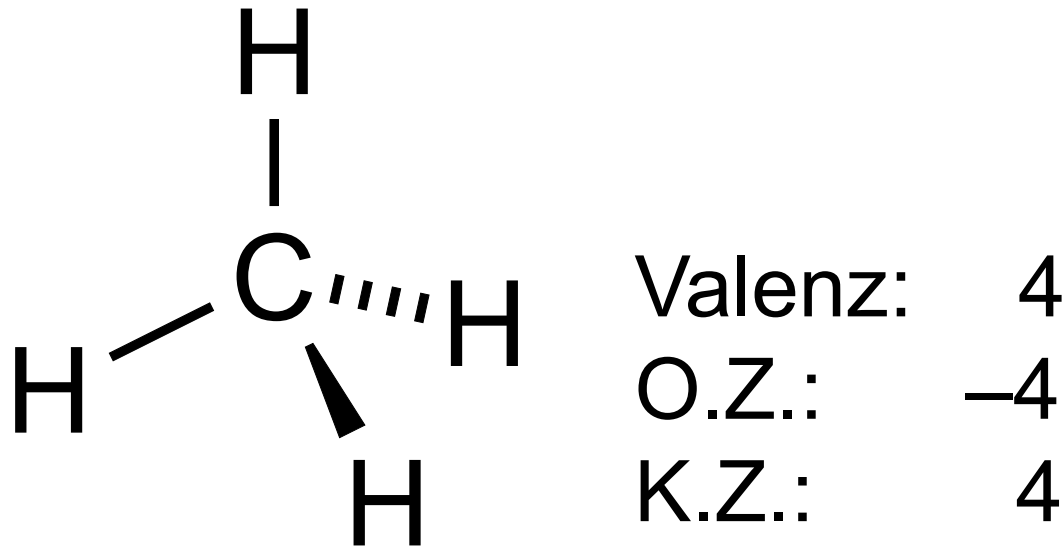


Summe der Formalladungen = Molekülladung!

Valenz & Koordinationszahl

Die Koordinationszahl = Zahl benachbarter Atome/Liganden,
die an das betrachtete Atom im Molekül gebunden sind.

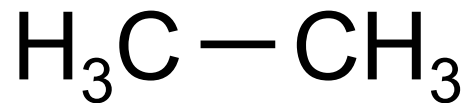
Die zufällige Übereinstimmung von Valenz, Oxidationszahl, Koordinationszahl
gilt nur für einfache **neutrale** Elementwasserstoffverbindungen, $AH_n!$



Zahl der 2Z-2e-Bindungen = Koordinationszahl = Valenz.

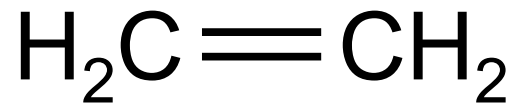
Valenz & Koordinationszahl

Valenz \neq Koordinationszahl wenn eine Mehrfachbindung vorliegt:



K.Z.: 4

Valenz: 4



K.Z.: 3

Valenz : 4

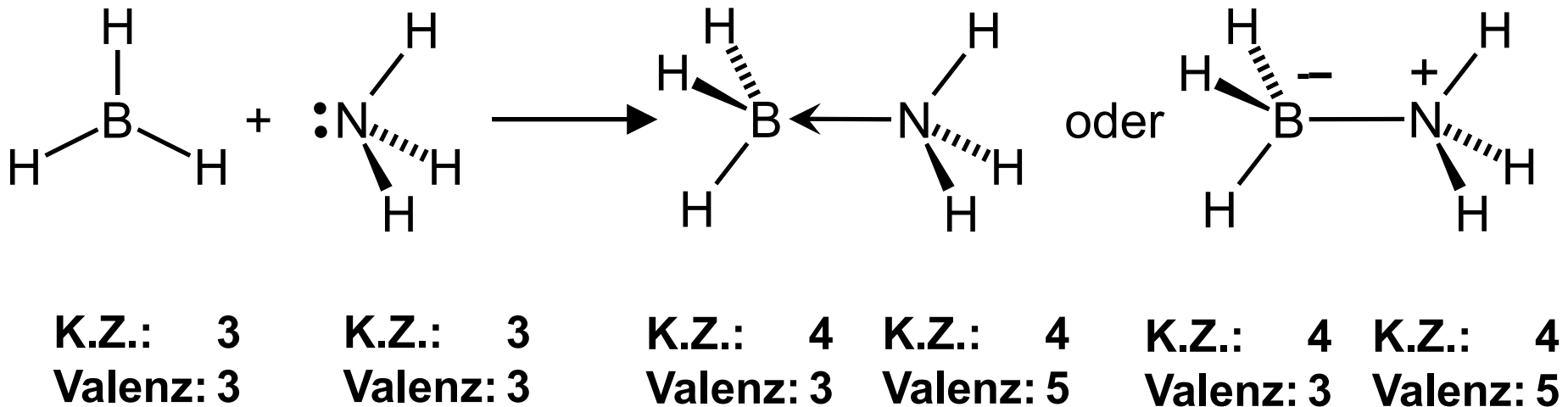


K.Z.: 2

Valenz : 4

Valenz & Koordinationszahl

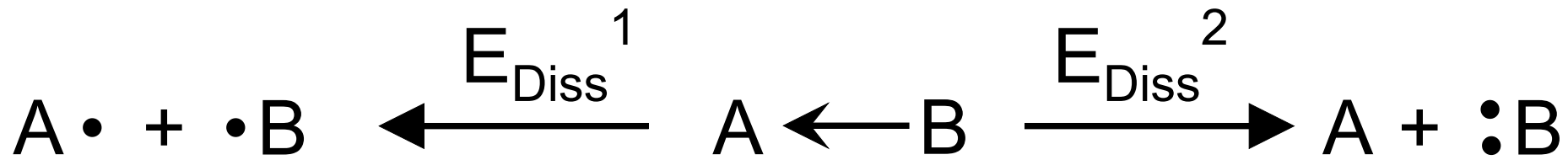
Valenz \neq Koordinationszahl wenn eine dative Bindung vorliegt:



In einer dativen Bindung liefert **ein Bindungspartner beide Bindungselektronen**.
Dadurch wird an dem Donor die Valenz um +2 erhöht, am Akzeptor nicht.
An beiden Atomen erhöht sich die Koordinationszahl um +1.

Dative Bindung

Experimentelle Unterscheidung von
polarer kovalenter Elektronenpaarbindung
und **dativer Bindung**



Dative Bindung:

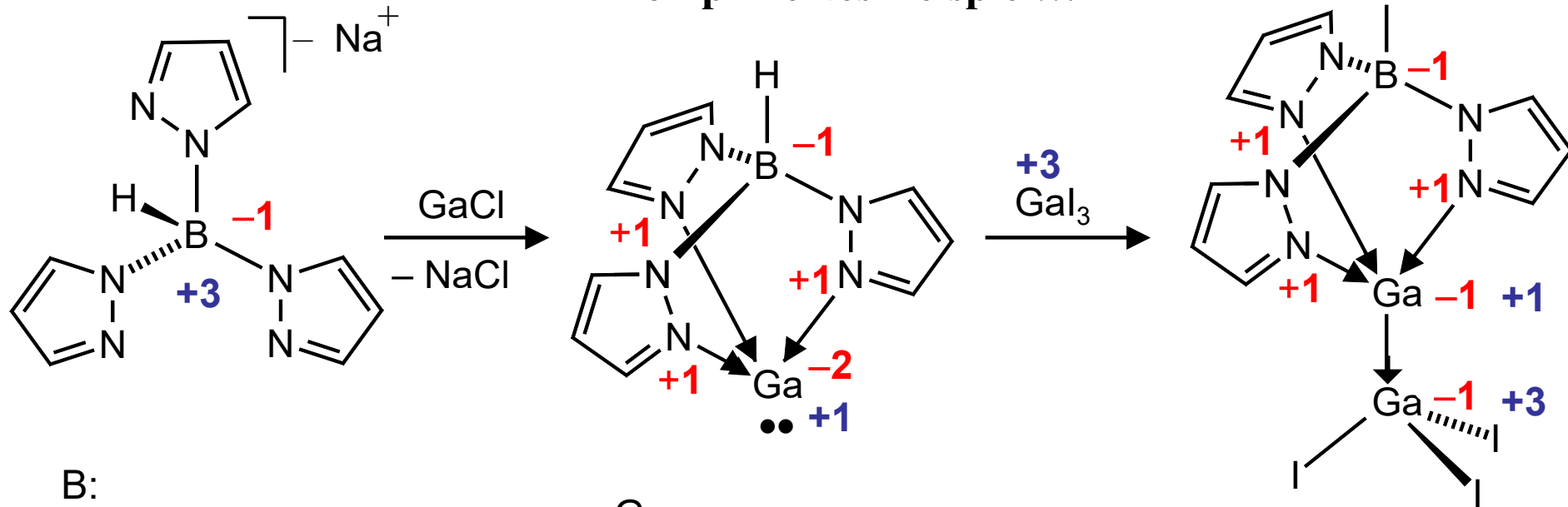
$$E_{\text{Diss}}^2 < E_{\text{Diss}}^1$$

Elektronenpaar-Bindung:

$$E_{\text{Diss}}^2 > E_{\text{Diss}}^1$$

(shared electron pair bond)

Ein kompliziertes Beispiel...



B:
Oxidationszahl: +3
 Valenz: 3
 Koordinationszahl: 4
Formalladung: -1

Ga:
Oxidationszahl: +1
 Valenz: 1
 Koordinationszahl: 3
Formalladung: -2

Ga^1 :
Oxidationszahl: +1
 Valenz: 3
 Koordinationszahl: 4
Formalladung: -1

Ga^2 :
Oxidationszahl: +3
 Valenz: 3
 Koordinationszahl: 4
Formalladung: -1

Bindungsbrüche zur Bestimmung der formalen Oxidationszahl:

Heteronukleare (polare) Bindungen:	heterolytisch
Dative Bindungen (\rightarrow):	heterolytisch
Homonukleare Bindungen:	homolytisch

Bindungsbrüche zur Bestimmung der Formalladung:

Alle Bindungen:	homolytisch
-----------------	-------------

Molekül	Valenzelektronen im freien Atom	Nichtbindende Elektronen	Valenz	formale Oxidationszahl	2Z-2e Bindungen	K.Z.
Valenz = Oxidationszahl = Anzahl von 2Z-2e-Bindungen = Koordinationszahl						
BH ₃	3	0	3	+3	3	3
CH ₄	4	0	4	-4	4	4
NH ₃	5	2	3	-3	3	3
H ₂ O	6	4	2	-2	2	2
HF	7	6	1	-1	1	1
Valenz ≠ Oxidationszahl 						
H ₃ <u>Si</u> -SiH ₃	4	0	4	-3	4	4
CH ₂ Cl ₂	4	0	4	0	4	4
[H ₃ O] ⁺	6	2	4	-2	3	3
Valenz ≠ Anzahl von 2Z-2e-Bindungen						
[BH ₄] ⁻	3	0	3	+3	4	4
[NH ₄] ⁺	5	0	5	-3	4	4
Valenz ≠ K.Z.						
H ₂ C=CH ₂	4	0	4	-2	4	3
HC≡CH	4	0	4	-1	4	2
H ₃ N- <u>B</u> H ₃	3	0	3	+3	4	4

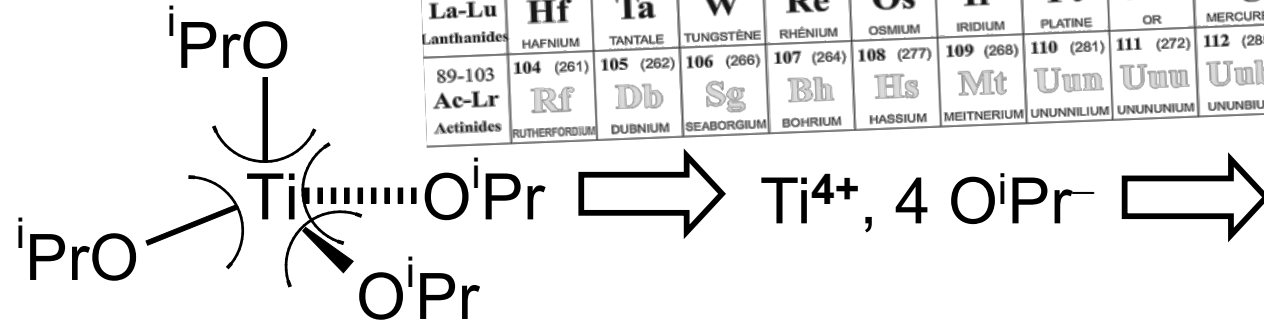
Oxidationszahlen in Übergangsmetallkomplexen

Bei Übergangsmetallkomplexen unterscheidet man die **formale Oxidationszahl** von der **spektroskopischen Oxidationszahl**.

Die *formale Oxidationszahl* wird durch heterolytische Spaltung aller Liganden erhalten.

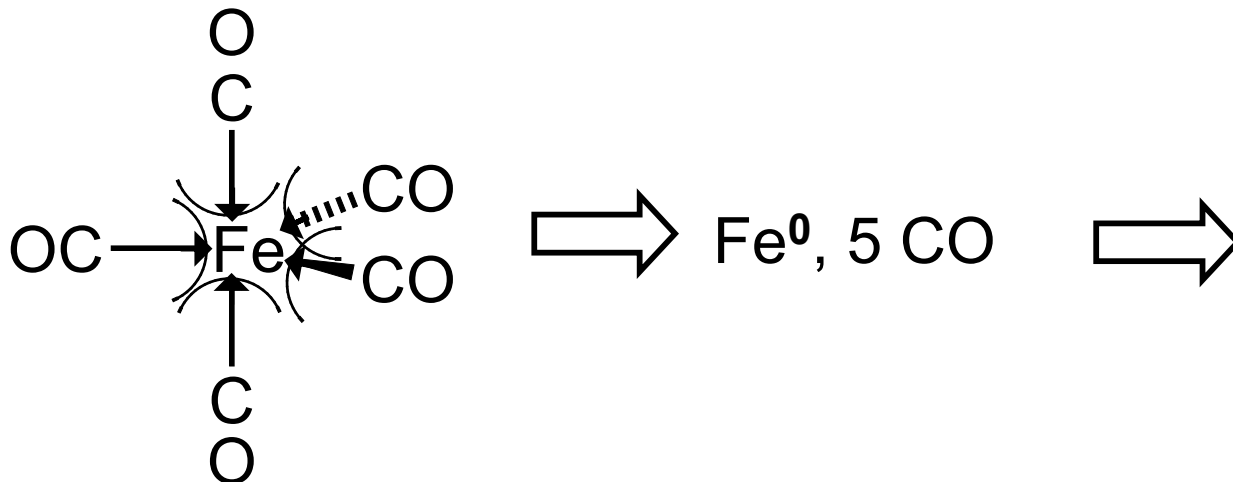
3	IIIB	4	IVB	5	VB	6	VIB	7	VIIB	8	VIIB	9	10	11	IB	12	IIIB		
21	44.956	22	47.867	23	50.942	24	51.996	25	54.938	26	55.845	27	58.933	28	58.693	29	63.546	30	65.39
Sc		Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn									
SCANDIUM		TITAN	VANADIUM	CHROME	MANGANÈSE	FEK	COBALT	NICKEL	CUIVRE	ZINC									
39	88.906	40	91.224	41	92.906	42	95.94	43	(98)	44	101.07	45	102.91	46	106.42	47	107.87	48	112.41
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd										
YTTRIUM	ZIRCONIUM	NIORIUM	MOLYBDÈNE	TECHNÈTIUM	RUTHÈNIUM	RHODIUM	PALLADIUM	ARGENT	CADMIUM										
57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80										
La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg										
Lanthanides	HAFNIUM	TANTALE	TUNGSTÈNE	RHÈNIUM	OSMIUM	IRIDIUM	PLATINE	OR	MERCURE										
89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112										
Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub										
Actinides	RUTHERFORDIUM	DUBNIUM	SEABORGIUM	BOHRIUM	HASSIUM	MEITNERIUM	UNUNNILLIUM	UNUNUNIUM	UNUNBIUM										

**d-Valenzelektronen-
konfiguration des Metalls
im Komplex**



d^0

Ti ist tetravalent



d^8

Fe ist zerovalent

Oxidationszahlen in Übergangsmetallkomplexen

d^n kann durch spektroskopische Methoden bestimmt werden.

→ Metallatome in Übergangsmetallkomplexen haben eine **spektroskopische Oxidationszahl** mit physikalischer Bedeutung.

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B	VIII B	VIII B	IB	IIB
21 44.956 Sc SCANDIUM	22 47.867 Ti TITANE	23 50.942 V VANADIUM	24 51.996 Cr CHROME	25 54.938 Mn MANGANÈSE	26 55.845 Fe FER	27 58.933 Co COBALT	28 58.693 Ni NICKEL	29 63.546 Cu CUIVRE	30 65.39 Zn ZINC
39 88.906 Y YTTRIUM	40 91.224 Zr ZIRCONIUM	41 92.906 Nb NIOBIUM	42 95.94 Mo MOLYBDÈNE	43 (98) Tc TECHNÉTIUM	44 101.07 Ru RUTHÉNIUM	45 102.91 Rh RHODIUM	46 106.42 Pd PALLADIUM	47 107.87 Ag ARGENT	48 112.41 Cd CADMIUM
57-71 La-Lu Lanthanides	72 178.49 Hf HAFNIUM	73 180.95 Ta TANTALE	74 183.84 W TUNGSTÈNE	75 186.21 Re RHÉNIUM	76 190.23 Os OSMIUM	77 192.22 Ir IRIDIUM	78 195.08 Pt PLATINE	79 196.97 Au OR	80 200.59 Hg MERCURE
89-103 Ac-Lr Actinides	104 (261) Rf RUTHERFORDIUM	105 (262) Db DUBNIUM	106 (266) Sg SEABORGIUM	107 (264) Bh BOHRIUM	108 (277) Hs HASSIUM	109 (268) Mt MEITNERIUM	110 (281) Uun UNUNNIUM	111 (272) Uuu UNUNUNIUM	112 (285) Uub UNUNBIUM

Periodensystem

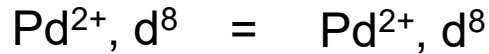
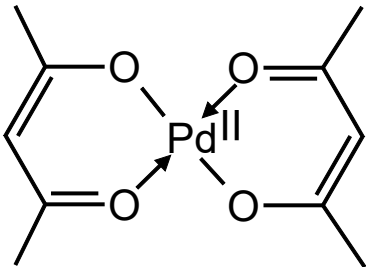
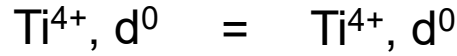
Spektroskopie

spektroskopische Oxidationszahl	=	Valenzelektronen- zahl des freien Metallatoms	–	d^n des Metallatoms im Komplex
---------------------------------	---	---	---	-------------------------------------

Oxidationszahlen in Übergangsmetallkomplexen

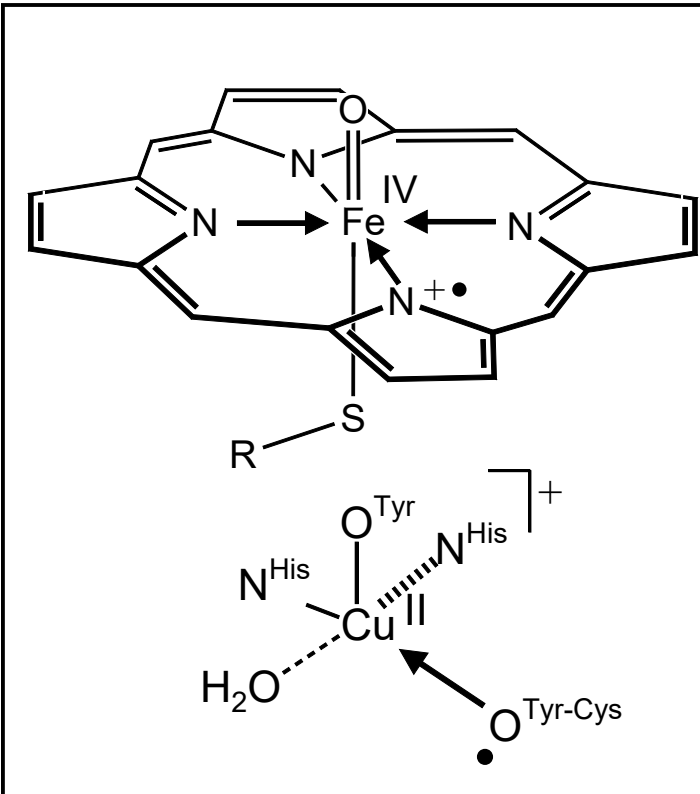
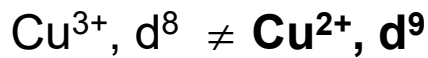
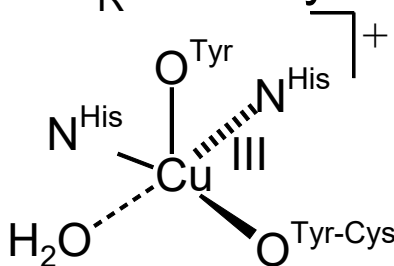
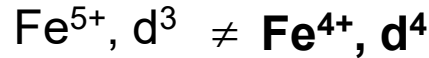
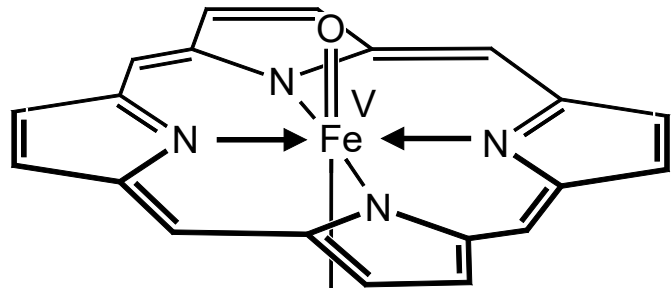
Beispiele:

formale Oxidationszahl spektroskopische Oxidationszahl



**Achtung:
Koordinierte Radikale**

*bessere Darstellung
der elektronischen Struktur*



Oxidationszahl & Formalladung & physikalisch relevante Ladung

Oxidationszahl/Formalladung gibt nicht die physikalische Ladung auf einem «Atom in einem Molekül» an (weicht in Hauptgruppenelementen selten von ± 1 ab).

Molekül	Oxidationszahl	Berechnete Ladung	Formalladung
CH ₄	-4	-0.82	0
[CH ₃] ⁺	-2	0.35	+1
NH ₃	-3	-1.05	0
[NH ₄] ⁺	-3	-0.84	+1

Der Nutzen von Valenz & Oxidationszahl

Formale Oxidationszahl = Formalismus

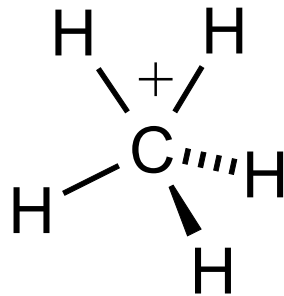
Wichtig für das Aufstellen von Redoxgleichungen.

Valenz eines «Atoms in einem Molekül» = **verwendete Bindungselektronen**

Wichtig für Bestimmung der Anzahl:

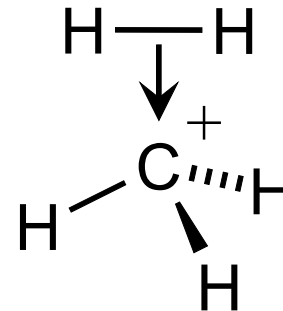
- (i) von 2Z-2e-Bindungen
- (ii) freien Elektronen

falsch



Oxidationszahl **-4**
Valenz: **6**

richtig



Oxidationszahl **-2**
Valenz: **4**

Zusammenfassung

Valenz = Zahl der zur Bindung verwendeten Elektronen eines Atoms in einem Molekül

Hauptgruppenelementverbindungen

werden durch die

Valenzen der «Atome im Molekül»

beschrieben:

$$\text{Valenz} = \begin{array}{l} \text{Zahl der Valenz-} \\ \text{elektronen} \\ \text{in dem freien Atom} \end{array} - \begin{array}{l} \text{Zahl der nicht-bindenden} \\ \text{Elektronen des} \\ \text{«Atoms im Molekül»} \end{array}$$

Zusammenfassung

Übergangsmetallverbindungen

werden durch die
spektroskopische Oxidationszahl
beschrieben.

$$\begin{array}{l} \text{spektroskopische} \\ \text{Oxidationszahl} \\ \text{(Valenz)} \end{array} = \begin{array}{l} \text{Valenzelektronen-} \\ \text{zahl des freien} \\ \text{Metallatoms} \end{array} - \begin{array}{l} d^n \text{ des Metallatoms} \\ \text{im Komplex} \end{array}$$

Diese ist gleich der Valenz des Metallzentrums im Komplex!