

Kapitel 7 Die 7. Gruppe: Mangan, Technetium, Rhenium

Mn (25) Tc (43) Re (75)

7.1 Historisches

vor ca. 4000 – 5000 Jahren	Pyrolusit (MnO ₂) zum Glasfärben
1774 C. W. Scheele	MnO ₂ ist ein Erz eines neuen Elements
1774 J. G. Gahn	Darstellung von rohem Mn aus MnO ₂ + Tierkohle bzw. Öl
bis 1925	sind die Elemente Eka-Mangan (Z = 43) und Dvi-Mangan (Z = 75) nicht entdeckt
1925 W. Noddack, I. Tacke, O. Berg	Rhenium aus Gadolinit (nach dem Rhein benannt)
1925 F. H. Loring, J. F. G. Druce	finden Rhenium in Manganverbindungen
1937 C. Perrier, E. Segré	Technetium aus Mo + ² H (Cyclotron in Berkeley)

7.2 Häufigkeit /Vorkommen

Häufigkeit (in der Erdkruste):

Mn	Tc	Re
1060 ppm (12. häufigstes Element)	⁹⁹ Tc kommt natürlich in einer Zerfallsreihe des Urans vor (HWZ = 2·14 10 ⁵ a) ^a	0.0007 ppm

^a Weitere wichtige Isotope: ⁹⁵Tc, ⁹⁷Tc mit HWZ von 61 bzw. 90 Tagen.

Vorkommen:Pyrolusit MnO₂Manganit Mn₂O₃Hausmannit Mn₃O₄Rhodochrosit MnCO₃

Manganknöllchen auf dem Meeresgrund (aus Verwitterungsprozessen): enthalten ca. 15-30 % Mn neben Fe, Ni, Cu, Co.

7.3 Darstellung und Verwendung

Die Reduktion mit Kohlenstoff zu den Elementen ist nicht möglich → Carbidbildung.

a) Ferromangan (siehe Kap. 8): aus MnO₂ + Fe₂O₃ + Koks (im Hochofen).

Funktion von Mangan in Stählen: Schwefel würde in Form von FeS das Material spröde machen. Mn dient als S-Fänger und bindet S in Form von MnS. Sauerstoff O₂ im Eisen führt zu Blasenbildung und Rissbildung beim Abkühlen. Mn bindet O in Form von MnO₂ und verhindert die Bildung von molekularem O₂.

b) Reines Mangan: Aluminothermisch $3 \text{ Mn}_3\text{O}_4 + 8 \text{ Al} \rightarrow 9 \text{ Mn} + 4 \text{ Al}_2\text{O}_3$

c) Reines Mn elektrolytisch aus MnSO₄

d) Technetium fällt bei Kernreaktionen an. Wird in Form von löslichen Verbindungen als Tracer (Sonde) in biologischen Materialien verwendet.

e) Rhenium: Rösten von $\text{MoS}_2 \rightarrow \text{Re}_2\text{O}_7$ (flüchtig)



Rhenium hat einen hohen Smp. und ist für die Homogenkatalyse von hohem Interesse, allerdings ist es sehr selten und sehr teuer.

7.4 Eigenschaften der Elemente

- Mangan zeigt eine Reihe von recht komplizierten Krystalstrukturen:
 α -Mn: verzerrte ccp mit vier verschiedenen Mn-Atomen. Insg. 58 Atome/Elementarzelle
 β -Mn: verzerrte ccp mit zwei verschiedenen Mn-Atomen.
 γ -Mn: ccp
 δ -Mn: bcc
- Technetium und Rhenium: hcp-Struktur
- Vom Mangan existiert natürlicherweise lediglich ein Isotop ^{65}Mn ; Kernspin $I = 5/2$, natürliches Vorkommen = 100 %. Vom Rhenium existieren zwei Isotope ^{185}Re $I = 5/2$ (37.4%), ^{187}Re , $I = 5/2$ (62.6%).

7.5 Elektronenkonfiguration /Oxidationsstufen /Atom-, Ionenradien / EN

	Mn	Tc	Re
Konfiguration	$[\text{Ar}]3d^54s^2$	$[\text{Kr}]4d^55s^2$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^56s^2$
Oxidationsstufen	II, III, IV, VII (-III bis VII) ¹	I, II, IV, VII (-III bis VII) ¹	I, II, IV, VII (-III bis VII) ¹
Metallradius	127 pm	136 pm	137 pm ²
Ionenradius M(II)	67 pm	-	-
Ionenradius M(III) ³	58 pm (l.s), 64 pm (h.s)	-	-
Ionenradius M(VII)	46 pm	56 pm	53 pm ²
EN ⁴	1.5	1.9	1.9

¹ In Klammern angegeben sind Oxidationsstufen von bisher isolierten Verbindungen (siehe Tabelle). ² Aufgrund der Lanthanidenkontraktion. ³ d^4 -Konfiguration, oktaedrisch koordiniert. ⁴ EN nach Pauling

Höchste Oxidationsstufe + VII: Für die 3d-Elemente ist damit die höchste Oxidationsstufe erreicht (Fe(VIII) gibt es nicht) Oxidationsstufe VII bei Mn = starke Oxidationsmittel, stärker als Cr(VI), bei Tc und Re ist die Ox-Stufe VII deutlich stabiler

Niedrigste Oxidationsstufe -III: sind sogenannte Carbonylate z.B. $[\text{M}(\text{CO})_4]^{3-}$ M = Tc, Re

EN: In der 7. Gruppe ist der Übergang zwischen den sog. frühen, elektropositiven Übergangselementen (inklusive Mangan) und den sog. späten, elektronegativeren Elementen (Tc, Re).

7.6 Verbindungen und Reaktionen

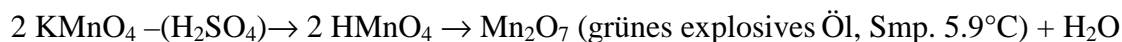
einen Überblick über Koordinationsverbindungen, Oxidationsstufen und Koordinationspolyeder gibt Tabelle 7.1

Tabelle 7.1 Oxidationszustände und Stereochemie bei Gruppe 7 Verbindungen

Oxidationszahl	Koordinationszahl	Stereochemie	Mn	Tc/Re
- III (d ¹⁰)	4	Tetraedrisch	[Mn(NO) ₃ (CO)]	[M(CO) ₄] ³⁻
- II (d ⁹)	4	Quadratisch planar	[Mn(Phthalocyanin)] ²⁻	-
- I (d ⁸)	5	Trigonal bipyramidal	[Mn(CO) ₅] ⁻	[M(CO) ₅] ⁻
	4	Quadratisch planar	[Mn(Phthalocyanin)] ⁻	-
0 (d ⁷)	6	Oktaedrisch	[Mn ₂ (CO) ₁₀]	[M ₂ (CO) ₁₀]
I (d ⁶)	6	Oktaedrisch	[Mn(CN) ₆] ⁵⁻	[M(CN) ₆] ⁵⁻ [Al((O) ₅ X ⁻]
II (d ⁵)	4	Tetraedrisch	[MnBr ₄] ²⁻	
		Quadratisch planar	[Mn(Phthalocyanin)]	
	5	Trigonal bipyramidal	[MnBr- {N(C ₂ H ₄ NMe ₂) ₃ }] ⁺	
	6	Oktaedrisch	[Mn(H ₂ O) ₆] ²⁺	[M(diars) ₂ Cl ₂]
	7	Capped trigonal prismatisch	[Mn(EDTA)(H ₂ O)] ²⁻	
	8	Dodekaedrisch	[Mn(NO ₃) ₄] ²⁻	
III (d ⁴)	5	Quadratisch pyramidal	[MnCl ₅] ²⁻	[Re ₂ Cl ₈] ²⁻
	6	Oktaedrisch	K ₃ [Mn(CN) ₆]	[M(diars) ₂ Cl ₂] ⁺
	7	Pentagonal bipyramidal	[Mn(NO ₃) ₃ (bipy)]	[M(CN) ₇] ⁴⁻
	11	Siehe Abb. 24.8	-	[Re(η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂ H]
IV (d ³)	5	-	-	[(Me ₃ SiCH ₂) ₄ - Re(N ₂)Re(CH ₂ SiMe ₃) ₄]
	6	Oktaedrisch	[MnF ₆] ²⁻	[Ml ₆] ²⁻
V (d ²)	4	Tetraedrisch	[MnO ₄] ³⁻	-
	5	Trigonal bipyramidal (?)	-	ReF ₅
		Quadratisch pyramidal	-	[MOCl ₄] ⁻
	6	Oktaedrisch	-	[Tc(NCS) ₆] ⁻ , [ReNCl ₂ (PEt ₂ Ph) ₃]
	8	Dodekaedrisch	-	[M(diars) ₂ Cl ₄] ⁺
VI (d ¹)	4	Tetraedrisch	[MnO ₄] ²⁻	-
	5	Quadratisch pyramidal	-	ReOCl ₄
	6	Trigonal prismatisch	-	[Re(S ₂ C ₂ Ph ₂) ₃] (siehe Abschn. 24.3.4.2)
		Oktaedrisch	-	ReF ₆
	8	Dodekaedrisch	-	[ReMe ₈] ²⁻
		Quadratisch antiprismatisch	-	[ReF ₈] ²⁻
VII (d ⁰)	4	Tetraedrisch	[MnO ₄] ⁻	[MO ₄] ⁻
	5	Trigonal bipyramidal	-	cis-[ReO ₂ Me ₃]
	6	Oktaedrisch	-	[ReO ₃ Cl ₃] ²⁻
	7	Pentagonal bipyramidal	-	ReF ₇
	9	Tricapped trigonal prismatisch	-	[ReH ₉] ²⁻

7.6.1 M(VII)-Oxide M₂O₇:

entstehen durch Verbrennung der Metalle, Mn₂O₇ ist extrem instabil (siehe unten), Tc₂O₇ und Re₂O₇ sind gelbe stabile Verbindungen. Sie sind flüchtig und dienen daher zur Reinigung der Elemente. Strukturen: 2 eckenverknüpfte Tetraeder



7.6.2 Permangansäure (*Versuch*)

KMnO₄ + H₂SO₄ → HMnO₄. Mischen mit Ethanol führt zu heftigen Reaktionen (Oxidation von Ethanol) (Lichtblitze!)

7.6.3 Reaktionen von Permanganat (Versuch)

$\text{KMnO}_4 + \text{SO}_3^{2-}$ (Sulfit) in saurer Lösung \rightarrow farblose (leicht rosa) Lsg. = Mn^{2+} ($[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$)

$\text{KMnO}_4 + \text{SO}_3^{2-}$ (Sulfit) in basischer Lösung \rightarrow grüne Lsg. = MnO_4^{2-}

$\text{KMnO}_4 + \text{SO}_3^{2-}$ (Sulfit) in neutraler Lösung \rightarrow brauner Nds. = MnO_2

7.6.4 Mangan(VI) - Oxidationsschmelze (siehe qualitatives Praktikum)

Mn^{2+} oder MnO_2 + KOH/KNO_3 oder $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaNO}_3$:

$\text{Mn}^{2+} + 2 \text{NO}_3^- + 2 \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-} + 2 \text{NO}_2^- + 2 \text{CO}_2$

7.6.5 Mangan(V):

MnO_4^{2-} (grün) + $\text{HCOO}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (blaue Farbe)

7.6.6 Manganat(VI) ist instabil bzgl. Disproportionierung:

2MnO_4^{2-} (grün) + $\text{HCOOH} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{MnO}_4^-$

7.6.7 Mangan-(IV)-Oxid – Pyrolusit MnO_2 :

Struktur: β - MnO_2 besitzt eine Rutil-Struktur. Andere MnO_2 -Strukturen sind nicht-stöchiometrisch

- MnO_2 findet Verwendung in Trockenzellen-Batterien:
Halbzelle: $\text{MnO}_2 + \text{H}^+$ (aus NH_4Cl) + $\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}(\text{OH})$. Wichtig ist das Binden des Proton zur Unterdrückung von H_2 -Entwicklung.
- Verwendung als Farbe (Keramiken u.a.)
- Verwendung als Oxidationskatalysator

7.6.8 Mn_3O_4 Hausmannit

hat eine Spinell-Struktur = $\text{Mn}(\text{II})\text{Mn}_2(\text{III})\text{O}_4$:

O^{2-} bildet eine ccp, Mn^{2+} in den T_d -Lücken und Mn^{3+} in den O_h -Lücken

(Anmerkung die Lückenfüllung erfolgt hier nicht anhand der Größe der Ionen!!!)

7.6.9 Rheniumtrioxid ReO_3 :

Darstellbar aus Re_2O_7 mit $\text{CO} \rightarrow \text{ReO}_3$ (rot)

ReO_3 ist Namensgeber für einen Strukturtyp:

Alleckenverknüpfte ReO_6 -Oktaeder. Vgl. Perowskit: O = O; Ti = Re; Ca in den Würfellücken (bleibt bei ReO_3 frei)

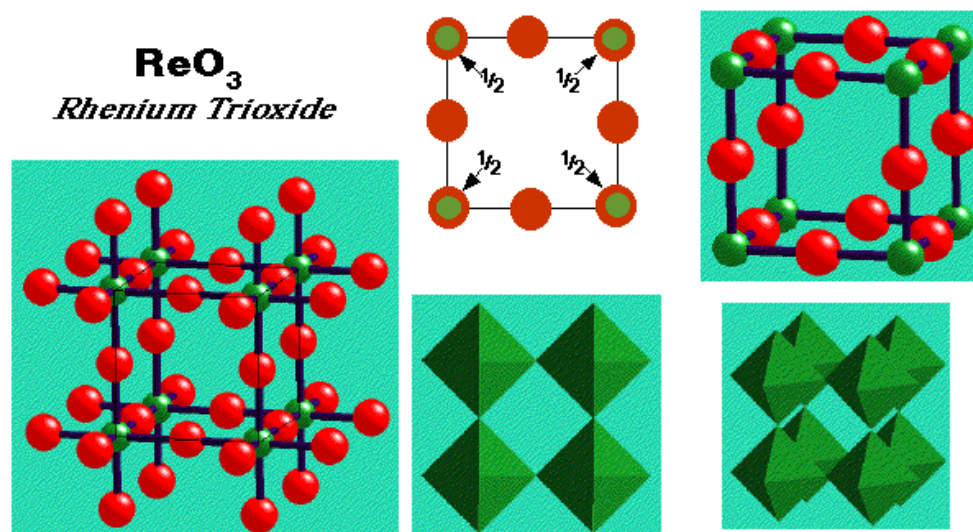


Abb. 7.1 Struktur von ReO_3

7.6.10 Halogenide:

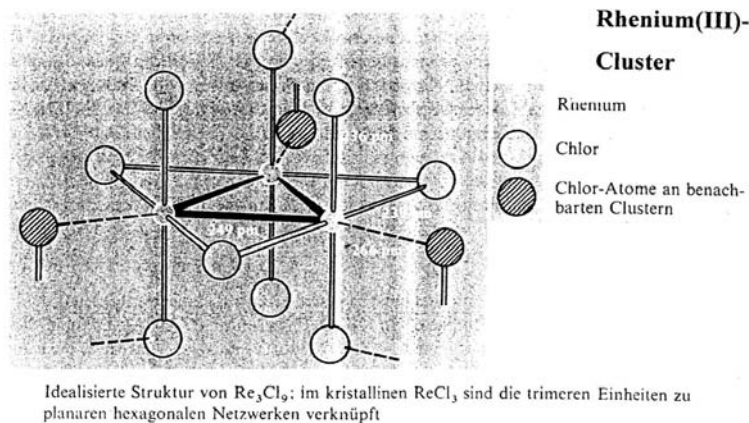
typische Tendenzen (wie auch in vielen anderen Gruppen):

1) höchste Halogenide beim schwersten Element mit Fluor als Ligand:

ReF ₇ gelb: Struktur pentagonale Bipyramide	= Monomere Verbindung
ReF ₆ gelb ReF ₅ gelbgrün ReF ₄ blau	= oligomere oder polymere Verbindungen (siehe auch Vanadium)
ReF ₃ gibt es nicht dafür aber ReCl ₃	Cluster vgl. ReCl ₃
ReF ₂ existiert nicht	

2) Chloride erreichen nicht die höchste Oxidationsstufe

ReCl ₅ Struktur	zwei kantenverknüpfte Oktaeder (= Re ₂ Cl ₁₀)
ReCl ₄ darstellbar aus ReCl ₅ und ReCl ₃	zwei flächenverknüpfte Oktaeder
ReCl ₃ ist ein Cluster = Re ₃ Cl ₉	Struktur: Trigonale Anordnung der Re-Atome (mit Re-Re-Bindungen) mit drei in der selben Ebene verbrückenden Cl-Atome und je zwei endständigen Cl-Atomen an den Re-Atomen. Im Festkörper wirkt je eine dieser endständigen Cl-Atome verbrückend zur nächsten Re ₃ -Einheit.

Abb.7.2 Struktur von Re₃Cl₉

3) Beim leichtesten Element keine hohen Oxidationsstufen, dafür tiefe Oxidationsstufen

MnF₄ blau (Zersetz. > 25°C in MnF₂ + F₂)MnF₃ rotviolettMnF₂ rosa**7.6.11 Rhenium-Cluster**a) Re₃Cl₉ (siehe Halogenide)b) [Re₂Cl₈]²⁻ Darstellbar aus Re₃Cl₉ mit konz. HClrote, stabile, diamagnetische Salze bei Zugabe von Alkalimetall-Ionen = M₂[Re₂Cl₈]

Struktur: Vierfach-Bindung Re-Re (siehe Abbildungen)

Abbildung zu groß – Zu finden im Anhang Folie 7_1

Abb.7.3 Vierfachbindung bei Re-Clustern

7.6.12 Mangan(II) in Lösung

in wässriger Lösung in Form von $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (rosa Lösungen)

Farbe bei Mn(II = d^5 -Konfiguration kommt von spin-verbotenen Übergängen, da bei d^5 high spin alle Orbitale einfach besetzt sind

Abbildung zu groß – Zu finden im Anhang Folie 7_2

Abbildung 7.4 typisches Absorptionsspektrum einer Mn(II)-Verbindung

7.6.13 Mangan(II) im Alkalischen:

$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow$ sollte farblos bzw. leicht rosa sein, ist aber braun
 Ursache Verunreinigung mit MnO_2 . Abhilfe schafft ein Zusatz von Dithionit ($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$)
 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{OH}^-$ (mit Dithionit) $\rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow$ farbloser Nds.

7.6.14 Oxidation von Mangan(II):

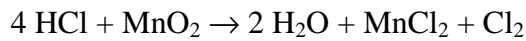
Die vollständige Reaktion kann mit H_2O_2 durchgeführt werden: $\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}_2 \downarrow$

7.6.15 Oxidation von Mangan(II):

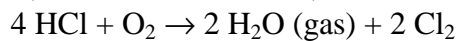
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{PbO}_2$ (sauer) $\rightarrow \text{MnO}_2 \downarrow$
 angesäuert mit HNO_3 !!! Kein $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 \downarrow$, kein $\text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2$

Exkurs Darstellung von Chlor:

A) Weldon-Verfahren (1866 entdeckt)

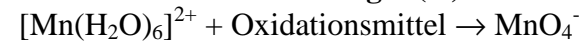


B) Deacon-Verfahren (1868 entdeckt)



C) aus Permanganat: $\text{KMnO}_4 + 16 \text{HCl} \rightarrow 2 \text{MnCl}_2 + 2 \text{KCl} + 5 \text{Cl}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$

7.6.16 Oxidation von Mangan(II)



Oxidationsmittel: a) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Kaliumperoxodisulfat), sauer

Exkurs –Bioanorganische Chemie

1 Grundlagen

Die **Bioanorganische Chemie** beschäftigt sich mit den biochemischen Funktionen der **anorganischen Elemente**. Dies betrifft nicht nur Verbindungen der essentiellen Elemente, sondern auch Verbindungen nichtessentieller Elemente, die ebenfalls Wechselwirkungen mit Biomolekülen wie DNA, Proteinen etc. eingehen können (z.B. bei der medizinischen Anwendung von Verbindungen mit Ti, Pt, Au, Bi u.a.).

wichtige chemische Aspekte bezüglich dieser Elemente finden sich in den Vorgängen:



Essentielle Elemente

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																

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

Metalle

Nichtmetalle

Essentielle Elemente

Vermutlich essentielle Elemente

Metallgehalt des Menschen

Ca	1000 g	Sn	20 mg
K	140 g	V	20 mg
Na	100 g	Cr	14 mg
Mg	25 g	Mn	12 mg
Fe	4.2 g	Mo	5 mg
Zn	2.3 g	Co	3 mg
Cu	72 mg	Ni	1 mg

Durchschnittliche Menge Metall im menschlichen Körper (70 kg)

2. Biologische Funktion anorganischer Elemente

Coenzym +

Kleine Molekülmasse, determiniert die Art der Reaktion(en)

Apoenzym =

große Molekülmasse (Protein), ermöglicht die Substratspezifität (Selektivität) und die Reaktionsgeschwindigkeit

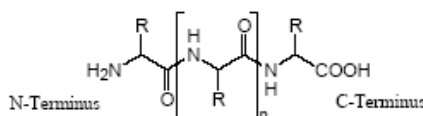
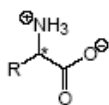
Holoenzym

komplettes, voll funktionsfähiges Enzym

Wesentliche Eigenschaft	Funktion	
Ladung	<i>Informationsübertragung</i>	elektrochemische Potentialsprünge, z.B. bei der Nervenreizleitung, Steuerung der Muskelkontraktion etc.
Lewis-sauerer Charakter	<i>Strukturstabilisierung</i>	z.B. bei der Proteinfaltung, DNA-Stabilisierung etc.; auch feste Strukturen durch Biomineralisation (Skelett)
	<i>Säure/Base-Katalyse</i>	insbesondere in Hydrolasen; Erhöhung der Acidität von Wasser durch Metallionen-Koordination
Redoxaktivität	<i>Transport von Elektronen</i>	wichtig für Energiehaushalt; Feinregulierung der Redoxpotentiale durch die biologischen Liganden
	<i>Redoxumwandlungen von Substraten</i>	Aktivierung kleiner Moleküle, z.B. Aufnahme, Transport und Verwendung von O ₂ ; Fixierung von N ₂ ; CO ₂ -Reduktion; H ₂ /H ⁺ -Umwandlung etc.
Metallorganische Reaktivität	<i>Erzeugung von Radikalen</i>	durch homolytische R-M Bindungsspaltung; z.B. für die Umlagerung von Kohlenwasserstoffgerüsten
	<i>Alkylierung elektrophiler Substrate</i>	durch heterolytische R-M Bindungsspaltung

3. Biologische Liganden

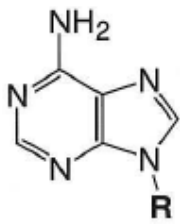
3.1 Peptide



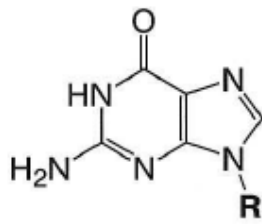
α -Aminosäure	Seitenkette R	pK _S -Werte	Besonderheiten
Histidin (His)		6.0 / 14	meist über δ -N koordiniert, seltener über ϵ -N, auch verbrückende Koordination möglich (Cu,Zn-SOD)
Methionin (Met)		-	als neutraler Ligand, meist an "weiche" Metallionen
Cystein (Cys)		8.2	häufig als Thiolat verbrückend
Selenocystein (SeCys)		~ 5	z.B. in der Ni/Fe/Se-Hydrogenase
Tyrosin (Tyr)		10.1	in der Regel als Phenolat; kann redoxaktiv sein (\rightarrow Tyrosyl-Radikal)
Asparaginsäure (Asp)		3.7	als Carboxylat in η^1 -, η^2 - oder m- η^1 : η^1 -Bindungsweise
Glutaminsäure (Glu)		4.3	wie Asp

3.2 Nukleobasen

Purinbasen

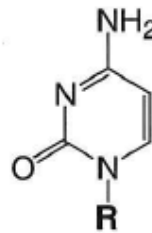


Adenin

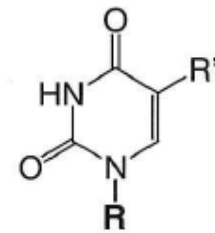


Guanin

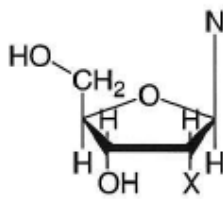
Pyrimidinbasen



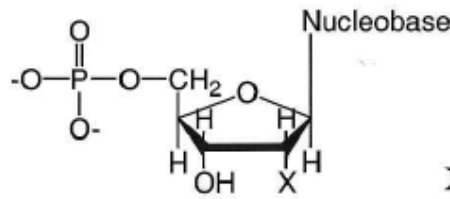
Cytosin



R' = H **Uracil**
R' = Me **Thymin**



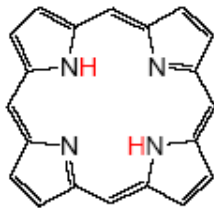
Nucleosid



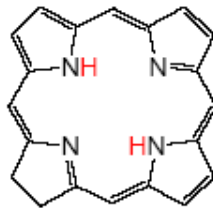
Nucleotid

X = OH: Ribose
X = H: Desoxiribose

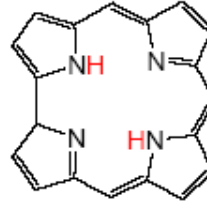
3.3 Makrozyklische Tetrapyrrol-Liganden



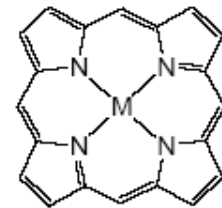
Porphyrin



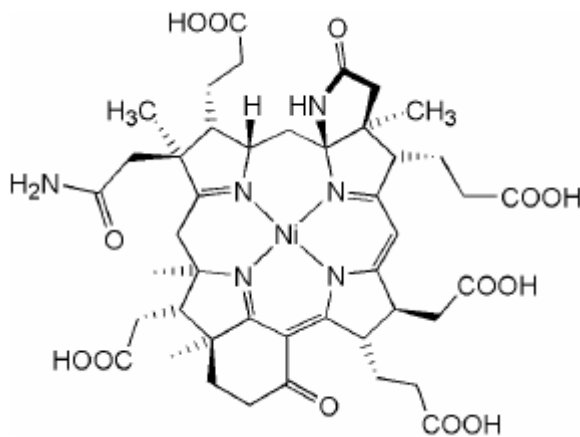
Chlorin



Corrin



Metallaporphyrin



Häm: Fe-Porphyrin
Chlorophylle: Mg-Chlorine
Cobalamine: Co-Corrine
Coenzym F430 (in Methyl Coenzym M Reduktase): Ni-Hydrocorphin

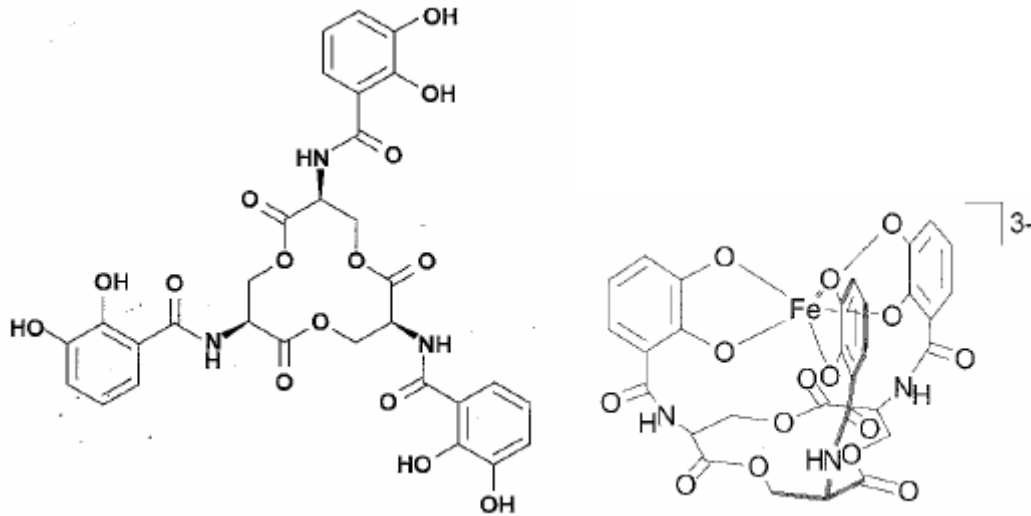
Besondere Eigenschaften:
· Stabilität (makrozyklischer Effekt)
· Planarität und Starrheit (definiert Lochgröße)
· ausgedehntes π -Elektronensystem
(\rightarrow **Redoxreservoir, Lichtabsorption**)

3.4 Spezielle Komplexbildner

\rightarrow z.B. für Mobilisierung, Transport oder Speicherung von Metallionen

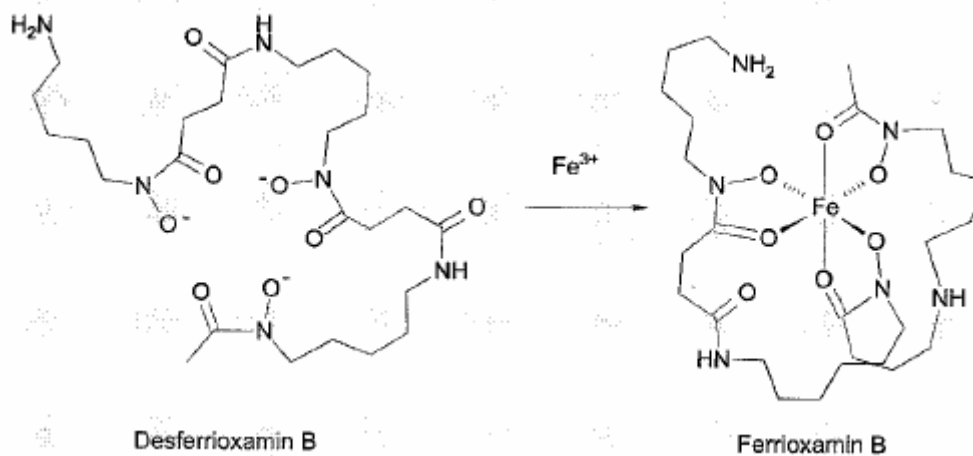
3.4.1 Siderophore

Transport von Fe im Organismus (*Siderophor* = Eisenträger); in der Regel mehrzählige Hydroxamate und Catecholate. z.B. **Enterobactin**: Stabilitätskonstante für Fe^{3+} -Bindung: 10^{52} !



3.4.2 Chelat-Therapie

Einsatz von Siderophoren zur Komplexierung und Ausscheidung von überschüssigem Eisen, u.a. bei der Behandlung bestimmter Blutkrankheiten durch häufige Bluttransfusionen z.B. **Desferrioxamin-B** (Desferal®)



3.4.3 Ferritine

Biologische Fe-Speicher; 24 gleichartige Protein-Untereinheiten bilden eine Hohlkugel, in die ca. 1200 Fe-Atome (max. 4500 Fe) eingelagert werden; ungefähre Zusammensetzung des Kerns: $\text{Fe(III)}_9\text{O}_9(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{PO}_4)$ mit wechselndem Phosphat-Anteil; Einlagerung und Freisetzung des Eisens als Fe(II)

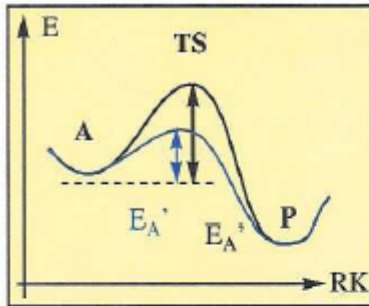
4 Koordinationsgeometrien

	Bindungs- beständigkeit	Zahl	Liganden Art	typische Koordinationsgeometrie
Zn ^{II}	hoch	3	His, Cys ⁻ , (Glu-)	verzerrt tetraedrisch
Cu ^I	hoch	3,4	His, Cys ⁻ , Met	(verzerrt) tetraedrisch
Cu ^{II}	hoch	3,4	His, (Cys ⁻)	verzerrt (quadrat.-planar)
Fe ^{II} , Ni ^{II} , Co ^{II} , Mg ^{II}	niedrig	4-6	His, Glu ⁻ , Asp ⁻	oktaedrisch (wenig verzerrt)
Fe ^{III}	hoch	4-6	Glu, Asp ⁻ , Tyr ⁻ , Cys ⁻	oktaedrisch (wenig verzerrt)

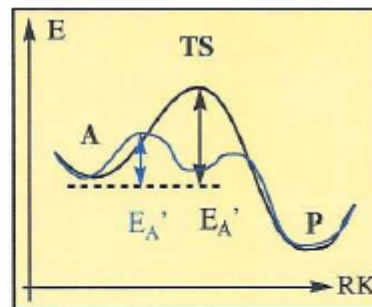
oft koordinativ ungesättigt (Katalyse), häufig verzerrte Geometrien

5 Biologische Katalyse: der entatische Zustand

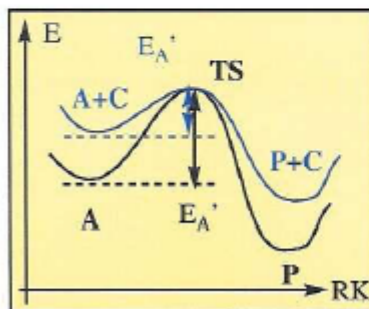
Vergleich klassische Katalyse- Enzymkatalyse



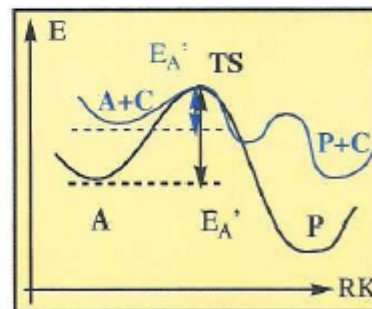
primitive Katalyse



alternativer Mechanismus



entatische Katalyse



reale Enzymkatalyse

Exkurs: Elektronische Zustände, Quantenzahlen und Termsymbole Nur Prüfungsstoff für Studierende mit Studienziel Diplom !

Farben (= Anregung durch sichtbares Licht) in der Übergangsmetallchemie:

- **Farben von aquatisierten Ionen:**
z.B. Abbildung 7.4 Absorptionsspektrum von $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ in Wasser im sichtbaren Spektralbereich ($15000\text{ cm}^{-1} = 670\text{ nm}$; $35000\text{ cm}^{-1} = 285\text{ nm}$)
- **Färbung von Edelsteinen:**
Smaragd (grün): Cr(III), V(III)
Rubin (rot): Cr(III)
Amethyst (violett): Cr(III), Ti(IV)

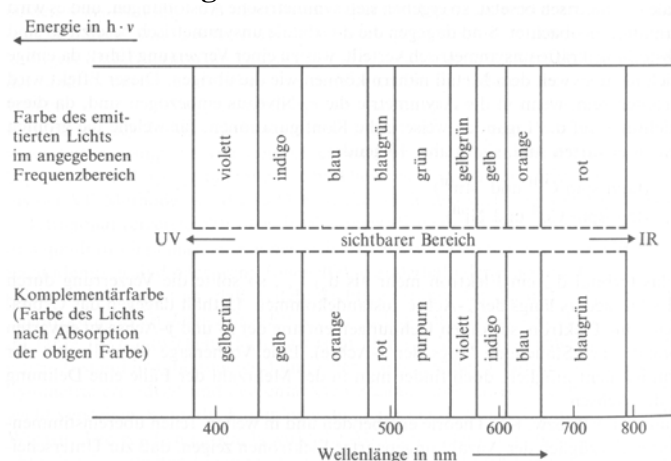
Gesamtenergie:

Die Gesamtenergie eines Atoms, Ions oder Moleküls setzt sich aus verschiedenen Beiträgen zusammen. Neben der kinetischen Energie sind dies verschiedene Beiträge, die man als potentielle Energie summieren kann. Ein Beitrag zur potentiellen Energie liefern die elektronischen Zustände eines Atoms, Ions oder Moleküls. Diese elektronischen Zustände entsprechen bei Atomen und Ionen deren Elektronenkonfiguration im speziellen der Valenzelektronen-Konfiguration. Bei Molekülen kommen die Bindungen zwischen den Atomen hinzu und man beschreibt die elektronischen Zustände mit Hilfe von Bindungstheorien wie der MO-Theorie.

Lichtabsorption und Farbe:

Die Teilchen liegen dabei unter Normalbedingungen im sogenannten elektronischen Grundzustand vor. Durch Aufnahme von Energie (Licht-Absorption) werden sie in angeregte Zustände promoviert. Das heißt das Phänomen der Farbe ist damit verbunden, genauer die Farbe einer Verbindung entspricht dem energetischen Unterschied zwischen elektronischen Grundzustand und angeregtem Zustand.

zur Erinnerung:



Resonanz-Bedingung: $E = h\nu$

ν = Frequenz [s^{-1}]

h = Plancksche Konstante =

$6,62608 \cdot 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}$

$$\nu = c / \lambda$$

λ = Wellenlänge [nm]

c = Lichtgeschwindigkeit

$= 2,997925 \cdot 10^8\text{ m s}^{-1}$

$$\tilde{\nu} = \nu / c = 1 / \lambda$$

$\tilde{\nu}$ = Wellenzahl [cm^{-1}]

Die Absorption von Energie erfolgt aber unter gewissen quantenmechanischen Bedingungen wie der Symmetrie und Energie der beteiligten Zustände.

Zustände und Terme:

Die elektronischen Zustände sind vor allem von der Art und Anzahl der (Valenz)Elektronen in den Spezies darin abhängig, weniger hingegen von der Art des Atoms. Daraus resultierend kann man nun verallgemeinernd elektronische Terme definieren, die gewissen

Elektronenkonfigurationen entsprechen und diese mit Symbolen kennzeichnen. Diese Symbole geben dann auch die notwendigen Informationen zu Energie und Symmetrie der Zustände (wichtig für die Absorptionsspektroskopie). Die Herleitung und Bedeutung dieser Termsymbole soll hier exemplarisch gezeigt werden:

Die Quantenzahlen:

Hauptquantenzahl n = Schale

$n = 1$ (K)

$n = 2$ (L)

$n = 3$ (M)

$n = 4$ (N)

Nebenquantenzahl l = Bahnquantenzahl (Orbitale)

$l = 0$ s-Orbitale

$l = 1$ p-Orbitale

$l = 2$ d-Orbitale

$l = 3$ f-Orbitale

Magnetische Quantenzahl m $m = 2l + 1$

für s-Orbitale 0

für p-Orbitale -1 0 1

für d-Orbitale -2 -1 0 1 2

für f-Orbitale -3 -2 -1 0 1 2 3

Spin-Quantenzahl m_s = +/- 1/2

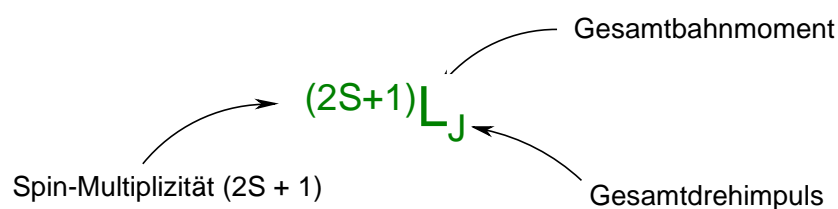
Die Termsymbole:

Die Termsymbole beschreiben die Elektronenkonfiguration. Sie wird ermittelt aus dem

Gesamtspin S (Summe aller Spins)

Gesamtbahnmoment L (Summe aller Bahnmomente)

und dem **Gesamt-Drehimpuls J** und sieht wie folgt aus:



Der Gesamtdrehimpuls J lässt sich näherungsweise auf zwei Arten bilden:

- Aus der Summe von L und S : $J = L + S$ (L-S- oder Russell-Saunders-Kopplung) oder
- Als Summe aller $j = s + l$ (d.h. jedes individuelle Spin- (s) und jedes Bahnmoment (l) koppeln miteinander unter Bildung von individuellen Drehimpulsen j (Spin-Bahn-Kopplung), die dann aufaddiert werden.

Die erste Methode (**Russell-Saunders-Kopplung**) ist einfacher und kann (ohne großen Fehler) bei leichteren Atomen angewendet werden. Die zweite Methode (**j-j-Kopplung**) sollte bei schwereren Atomen angewendet werden, da die Spin-Bahn-Kopplung nicht mehr vernachlässigbar ist.

Anmerkung: Beides sind Näherungen und man muss sich einfach im Klaren darüber sein welchen Fehler man dabei macht.

Für S findet man: $S = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, 3, 7/2, 4, 9/2, 5$ etc.

Für L ist es wichtig dass die l-Indices wie gezeigt gewählt werden. Es können nämlich negative wie positive Zahlen für L resultieren: -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3 etc.

Für das Gesamtbahnmoment nimmt man den Betrag:

$L = 0$ (S-Term),

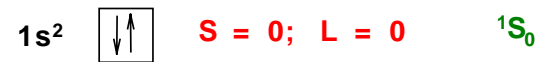
$L = 1$ oder -1 (P-Term)

$L = 2$ oder -2 (D-Term)

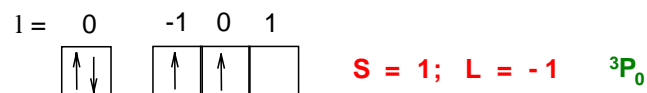
$L = 3$ oder -3 (F-Term) ...

Für den Gesamtdrehimpuls J wird $L + S$ (bei L-S-Kopplung) gebildet z.B. $S = 1; L = 1; J = 2$ aber $S = 1; L = -1; J = 0$.

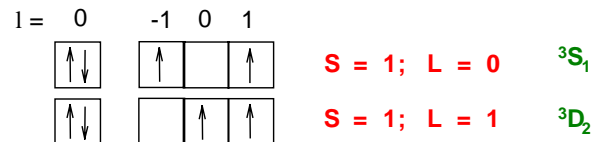
Beispiel Wasserstoffatom, Heliumatom (bzw. H^-):



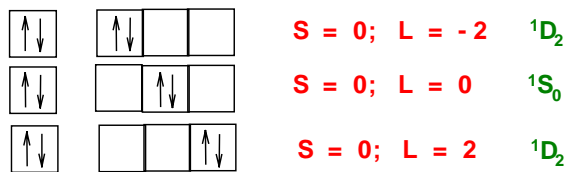
Beispiel Kohlenstoffatom = $B^- = N^+ = O^{2+}$



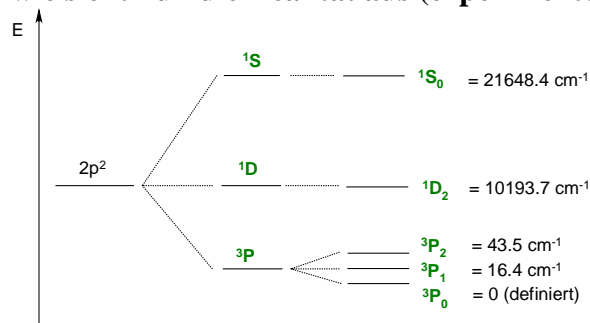
Dabei wird natürlich vom Pauli-Prinzip und den Hundischen Regeln ausgegangen. Tut man das nicht, sind noch andere Varianten möglich. Zunächst unter Verletzung des Pauli-Prinzips der sukzessiven Füllung von Orbitalen:



oder weitere Varianten unter Verletzung der Hundischen Regeln (siehe später):

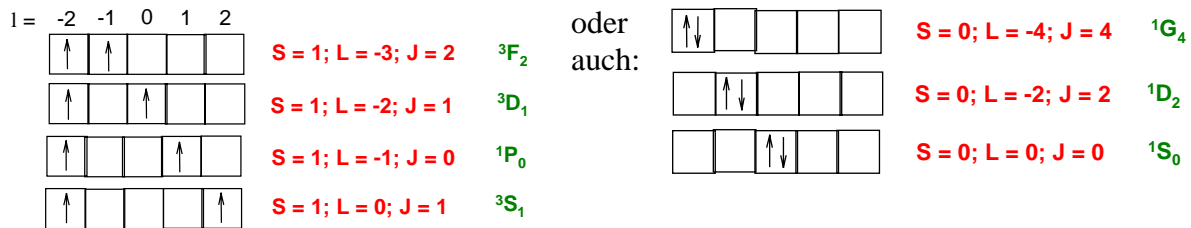


wie sieht nun die Realität aus (experimentelle Energien E):



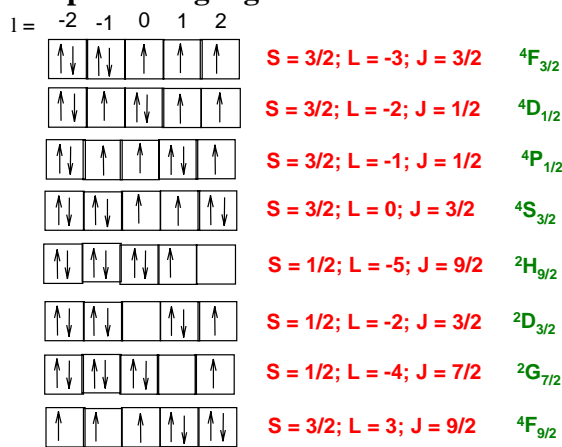
Das heißt wir haben unter Anwendung des Aufbau-Prinzips (Pauli-Prinzips) den Grundterm 3P_0 gefunden. Die anderen Terme sind elektronisch angeregte Zustände.

Beispiel Übergangsmetallionen mit d^2 -Konfiguration wie Cr(IV), Mn(V) ...



Wiederum ist die nach dem Aufbau-Prinzip und den Hundschen Regeln ermittelte 3F_2 Konfiguration der elektronische Grundterm.

Beispiel Übergangsmetallionen mit d^7 -Konfiguration wie Mn(0) oder Pt(III)



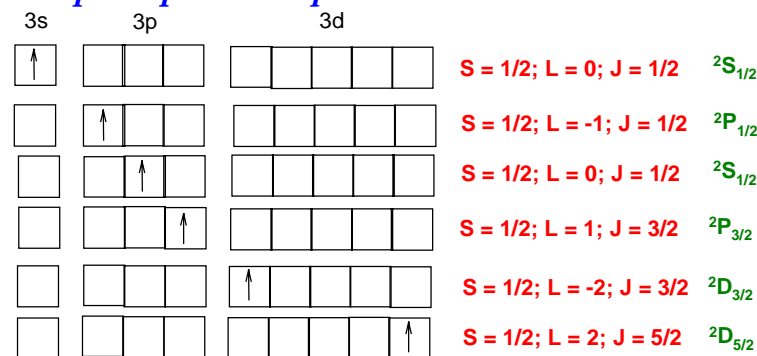
Grundterm ist $^4F_{3/2}$ und nicht etwa $^4F_{9/2}$ wegen der 3. Hundschen Regel.

Die Hundschen Regeln:

1. Hundsche Regel: größtmögliche Multiplizität. Maximale Zahl paralleler Spins, Ursache: maximale Austauschenergie.
2. Hundsche Regel: für Terme derselben Multiplizität ist der mit größtem L der energieärmste.
3. Hundsche Regel: der Term mit kleinerem J ist energieärmer.

Anwendung auf Absorptionsspektren von Atomen

Beispiel Spektroskopie des Natriumatoms – die Natrium-D-Linie



Grundterm ist $^2S_{1/2}$. Anregungen in höhere Terme sind möglich und werden im Spektrum beobachtet (siehe Abb.). Die berühmte Natrium-D-Linie entspricht der Anregung aus dem Grundterm in die $^2P_{3/2}$ bzw. $^2P_{1/2}$ Terme. Beide sind nicht sehr unterschiedlich, daraus resultiert die Doppellinie.

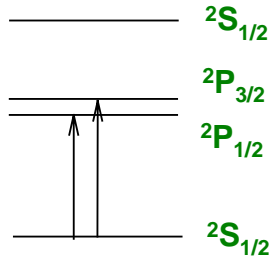
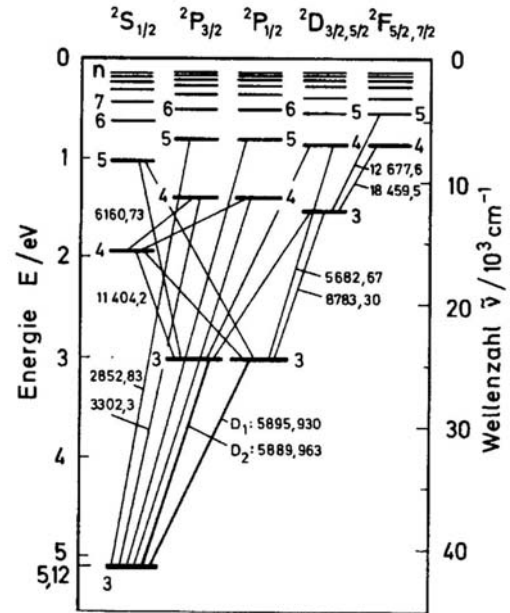


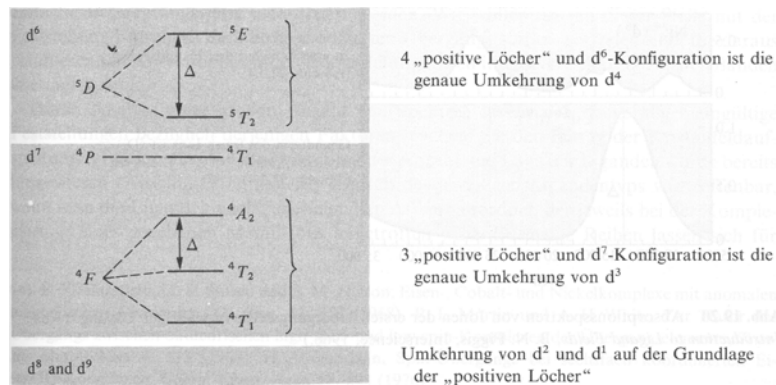
Abb.7.8 Spektroskopische Terme und Spektralserien von Natrium



Deutung von Absorptionsspektren von Übergangsmetall-Ionen:

A) Korrelation von spektroskopischem Grundterm mit der Elektronenkonfiguration:

d^1 	e^1 t_2^1	1 Elektron in 2 Orbitalen \therefore Entartung 2 1 Elektron in 3 Orbitalen \therefore Entartung 3
d^2 3P ----- 3T_1 	$t_2^1 e^1$ e^2 $t_2^1 e^1$ t_2^2 $t_2^1 e^1$	wie für $^3T_2(F)$ unten 2 Elektronen in 2 Orbitalen \therefore Entartung 1 1 Elektron in 2 Orbitalen und 1 Elektron in 3 Orbitalen \therefore Orbital-Multiplizität 6 (gilt auch für $^3T_1(P)$ oben) 2 Elektronen in 3 Orbitalen \therefore Entartung 3
d^3 4P ----- 4T_1 	$t_2^1 e^1$ $t_2^2 e^1$ t_2^3	1 Elektron in 3 Orbitalen und 2 Elektronen in 2 Orbitalen \therefore Entartung 3 2 Elektronen in 3 Orbitalen und 1 Elektron in 2 Orbitalen \therefore Orbitale Multiplizität 6 3 Elektronen in 3 Orbitalen \therefore Entartung 1
d^4 5D ----- 5T_2 	$t_2^2 e^1$ $t_2^3 e^1$	2 Elektronen in 3 Orbitalen \therefore Entartung 3 3 Elektronen in 3 Orbitalen und 1 Elektron in 2 Orbitalen \therefore Entartung 2
d^5 6S ----- 6A_1 	$t_2^3 e^2$	5 Elektronen in 5 Orbitalen \therefore Entartung 1



Korrelation von spektroskopischem Grundterm mit der Elektronenkonfiguration für d^n -Ionen im oktaedrischen Kristallfeld (der Einfachheit halber wurde der Index g weggelassen)

Basierend auf der Kenntnis der Terme (Energieniveaus) und der Auswahlregeln (für optische Übergänge) kann man jetzt die beobachteten Absorptionsbanden zuordnen

B) Auswahlregeln:

1) Spin-Auswahlregeln:

Übergänge sind nur erlaubt (intensiv), wenn der Gesamtspin erhalten bleibt.

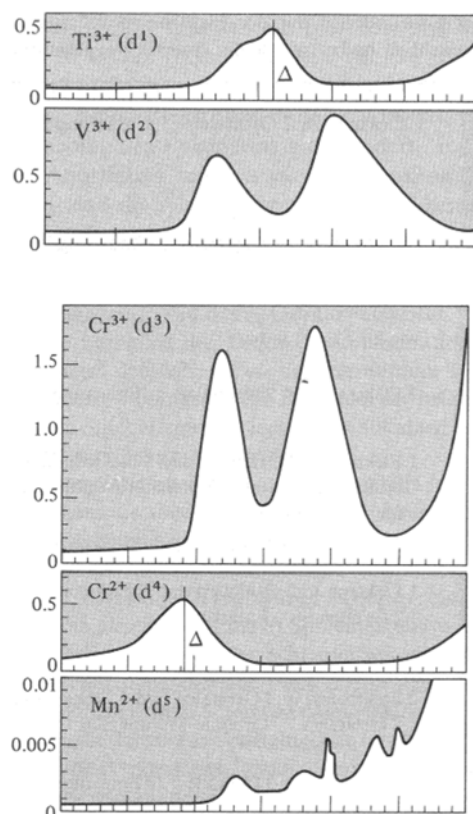
2) Symmetrie-Auswahlregel:

Übergänge sind erlaubt (intensiv), wenn das Übergangsdipolmoment $\mu = \int \Psi_f^* \cdot \mu \cdot \Psi_f d\tau$ groß ist. Voraussetzung ist das Überlappen von Ψ und Ψ^* und das ist nur bei passender Symmetrie möglich.

3) Laporte-Auswahlregel:

In einem zentrosymmetrischen Molekül oder Ion sind nur solche Übergänge erlaubt, die mit einer Paritätsänderung einhergehen ($g \leftrightarrow u$ nicht jedoch $u \leftrightarrow u$ oder $g \leftrightarrow g$).

C) Spektrale Zuordnung:



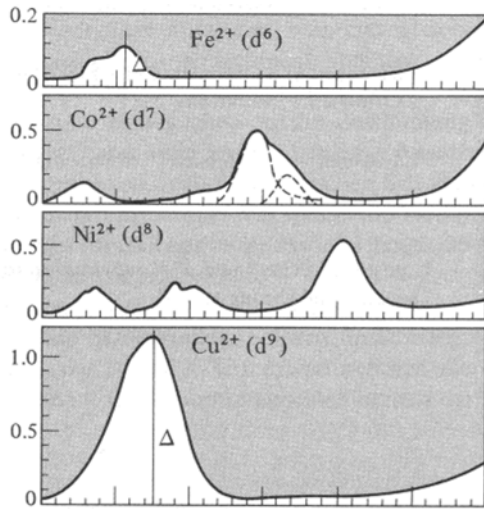
Grundterm des freien Ions ist 2D ;
1 Hauptbande bei $\Delta \sim 21000 \text{ cm}^{-1}$ (Jahn-Teller-verzerrt)

Grundterm des freien Ions ist 3F ;
zu erwarten wären drei Banden, doch ist die Dritte im UV (und außerdem durch einen CT-Übergang verdeckt)

Grundterm des freien Ions ist 4F ;
zu erwarten wären drei Banden, doch ist die Dritte im UV (und außerdem durch einen CT-Übergang verdeckt)

Grundterm des freien Ions ist 5D ;
zu erwarten ist eine Bande bei $\Delta \sim 14000 \text{ cm}^{-1}$

Grundterm des freien Ions ist 6S ;
keine spin-erlaubten Absorptionen, die verdeckten spin-verbotenen Banden sind sehr schwach.



Grundterm des freien Ions ist 5D ;
eine Bande bei $\Delta \sim 10500 \text{ cm}^{-1}$

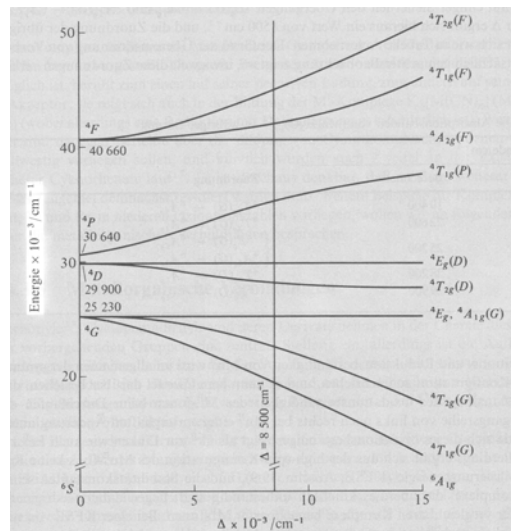
Grundterm des freien Ions ist 4F ;
zu erwarten sind 3 Banden

Grundterm des freien Ions ist 3F ;
zu erwarten sind 3 Banden

Grundterm des freien Ions ist 2D ;
eine Bande bei $\Delta \sim 12500 \text{ cm}^{-1}$, Jahn-Teller-
verzerrt)

D) Die Abhängigkeit der Übergangsenergien von den Liganden zeigen sog. **Tanabe-Sugano-Diagramme**. Hier gezeigt am Beispiel des Mn^{2+} :

Tanabe-Sugano-Diagramm für das Mangan(II)- d^5 -System im oktaedrischen Kristallfeld (weggelassen wurden alle spin-Dublett-Terme)



Die Ligandenfeld-Stärke eines Liganden ist in $\Delta (\text{cm}^{-1})$ aufgetragen.

daraus ergibt sich die Zuordnung:

Tabelle A Die Absorptionsbanden von $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ in wässriger Lösung

Lage der Bande/ cm^{-1}		
Beobachtet	Berechnet	Zuordnung
18 600	19 400	$^4T_{1g}(G) \leftarrow ^6A_{1g}$
22 900	22 600	$^4T_{2g}(G) \leftarrow ^6A_{1g}$
24 900	25 200	$\left\{ \begin{array}{l} ^4E_g(G) \leftarrow ^6A_{1g} \\ ^4A_{1g}(G) \leftarrow ^6A_{1g} \end{array} \right.$
25 150		
27 900	28 200	$^4T_{2g}(D) \leftarrow ^6A_{1g}$
29 700	29 900	$^4E_g(D) \leftarrow ^6A_{1g}$
