



Oxide der Übergangsmetalle

Tamara Sohr, WS 09/10; Maria Ester Marroquin, WS 21/22

Gliederung

1	Übergangsmetalle: Beschreibung	2
2	Oxide	3
2.1	d-Block-Elemente	3
2.2	f-Block-Elemente	4
3	Verwendung in der Industrie.....	4
3.1	Übergangsmetalloxide als Farb-Pigmente.....	4
3.2	Übergangsmetalloxide als Katalysatoren	5
3.3	Herstellung von elementaren Stoffen	5

Einstieg 1: Es sollen zwei einfache, kurze Experimente miteinander verglichen werden, um eine Gemeinsamkeit zwischen beiden zu entdecken. Zuerst wird etwas Eisen-Wolle entzündet. Die Wolle färbt sich von metallisch glänzend zu grau-schwarz um.

Einstieg 2: In einem Modegeschäft kommt es oft vor, dass Leute immer noch mit Geldscheinen zahlen, u.a. auch mit höherwertigen Scheinen. Vor allem bei hohen Summen muss überprüft werden, ob es sich um echtes oder gefälschtes Geld handelt. Dafür gibt es im Laden eine UV-Lampe, unter die man die Geldscheine legen kann. Echte Geldscheine leuchten unter UV-Licht, während falsche Geldscheine dies nicht tun. Dieser Unterschied soll anhand der Eigenschaften von Europium(III)-oxid erklärt werden.

Experiment 1: Verbrennen von Stahlwolle

Zeitbedarf: 3 Minuten

Ziel: Verbrennungsvorgang und Masse-Beteiligung, Oxidation, Reaktion, Synthese, Formeln

Material:

- Pinzette
- Hand-Brenner
- Balken-Waage
- Wäge-Satz
- Alu-Folie, als Unterlage
- Draht, zum Aufhängen

Chemikalien:

- **Stahl**-Wolle (handelsüblich) (eigentlich **Eisen**)

Durchführung: Ein etwa faustgroßes Stück feine Eisen-Wolle wird locker gezupft und als Bausch mit Hilfe des Drahtes an der einen Waagschale aufgehängt, die Schale selber durch Unterlegen von Alu-Folie geschützt (sie dient auch dem verbesserten Auffangen herabfallender Eisen-Tröpfchen).

Dann wird die Waage austariert. Mit dem Hand-Brenner die Eisen-Wolle anzünden.

Beobachtung: Die Masse nimmt beim Verbrennen zu.



Start: austariert

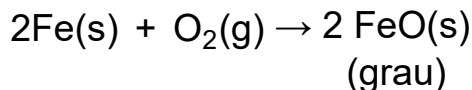


Ablauf



Ende

Deutung:



Entsorgung: Hausmüll

Quelle:

- Original: EYDAM-Chemie, Praktikum Chemischer Demonstrationen, 1968
- [Konzeption von Experimenten und ihr Einsatz](#) (Schulversuche): Experiment: 6.13
Verbrennen von Eisen-Wolle

Anschließend wird ein Geld-Schein unter UV-Licht gehalten, wobei dieser an bestimmten Stellen auffällig rot und grün leuchtet.

Experiment 2: Geld-Schein unter UV-Lampe

Zeitbedarf: 3 Minuten

Ziel: Fluoreszenz, Übergangsmetalloxid-Nachweis

Material:

- UV-Lampe
- Geld-Schein

Durchführung: Der Geld-Schein wird unter die UV-Lampe gelegt. Dabei muss darauf geachtet werden, dass andere fluoreszierende Gegenstände (weiße Kleidung, weißes Papier usw.) nicht in unmittelbarer Nähe der Lampe liegen. Fluoreszierende Gegenstände wegräumen oder abdecken.

Beobachtung: Die Sicherheits-Elemente auf dem Geld-Schein leuchten auffällig in grün und rot.

Deutung: Die auf den Geld-Scheinen aufgetragenen Übergangsmetalloxide wirken unter UV-Licht fluoreszierend.

Auf den ersten Blick stehen Experimente 1 und 2 in keinem Zusammenhang. Auf den zweiten Blick schon: Auf beiden Gegenständen befinden sich Übergangsmetalloxide.

Beim Verbrennen der Eisen-Wolle bildete sich Eisen(II)-oxid. Auf dem Geld-Schein werden unter anderem Europiumoxide aufgebracht, die unter UV-Licht-Einstrahlung rot leuchten.

1 Übergangsmetalle: Beschreibung

Die Übergangsmetalle umfassen insgesamt 68 Elemente. Diese Elemente stehen in den Neben-Gruppen 3 - 12, sowie den Gruppen der Lanthanoide und der Actinoide. Insgesamt teilt man die Übergangsmetalle in die Gruppen der äußeren Übergangsmetalle und der inneren Übergangsmetalle. Die äußeren Übergangsmetalle sind die Elemente des d-

Blocks, also diese der Nebengruppen 3 - 12. Die Gemeinsamkeit dieser Gruppen-Elemente besteht darin, dass bei ihnen die d-Orbitale befüllt werden. Deshalb nennt man diese Elemente d-Block-Elemente. Anders verhält es sich bei den inneren Übergangsmetallen. Sie werden die Elemente des f-Blocks genannt, weil bei ihnen die f-Orbitale besetzt werden. Die Elemente des f-Blocks findet man in den Unter-Gruppen der Lanthanoide und Actinoide.

Äußere Übergangsmetalle / D-Block-Elemente

	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	
39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	
Y	Zr	Nb	Mo	Tu	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	
57 - 71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	
	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	
89 - 103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	
	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	

Innere Übergangsmetalle = Lanthanoide und Actinoide

57	58	59	60	61	62	63	64	65	67	68	69	70	71	72
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Abb. 1: Übersicht aller Übergangsmetalle

Die Abbildung verdeutlicht die Stellung der Übergangsmetalle im Periodensystem. Man erkennt, dass die äußeren Übergangsmetalle zu den d-Block-Elementen, sowie die inneren Übergangsmetalle zu den f-Block-Elementen gezählt werden.

2 Oxide

Nicht nur bei der Benennung der Übergangsmetalle kann man zwischen den inneren und äußeren Übergangsmetallen unterscheiden. Auch die Eigenschaften der Oxide teilen sich danach auf. Somit ist eine Einteilung in d-Block-Elemente und f-Block-Elemente möglich und sinnvoll. Dabei sind die Eigenschaften der d-Block-Elemente innerhalb der Periode unterschiedlich, wohingegen die f-Block-Elemente annähernd gleiche Eigenschaften innerhalb der Gruppe aufweisen.

2.1 d-Block-Elemente

- Anzahl von Oxidationszustände steigt bis zu den Elementen Ruthenium bzw. Osmium (+VIII) an, dann sinken die Oxidationszustände wieder ab.
- Elemente in niedrigen Oxidationsstufen bilden fast ausschließlich einfache geladene Kationen.
- Bei höheren Oxidationsstufen erhalten die ionischen Bindungen mehr kovalenten Charakter. Somit sind die elektronegativen Elemente kovalent an die Übergangsmetalle gebunden.

- Oxidationsstufen der Übergangsmetalle werden entlang der Periode immer weniger stabil.
- Elemente in höheren Oxidationsstufen sind gute Oxidationsmittel, Übergangsmetallelemente mit niedrigen Oxidationsstufen sind gute Reduktionsmittel.
- Die (2⁺)-Ionen, die am Anfang der Periode stehen, sind starke Reduktionsmittel, welche immer stabiler werden.
- Die (3⁺)-Ionen beginnen als stabile Ionen und werden immer bessere Oxidationsmittel.

2.2 f-Block-Elemente

- f-Block Elemente sind sich untereinander viel ähnlicher als d-Block Elemente, innerhalb der Periode gibt es kaum Veränderungen.
- Diese Elemente reagieren bevorzugt in Oxidationsstufe +III.

3 Verwendung in der Industrie

Gerade die f-Block-Elemente werden in der Industrie vielfältig eingesetzt und bieten ein riesiges Forschungsfeld. Man versucht gegenwärtig die unterschiedlichsten Katalysatoren auf Übergangsmetallbasis, sowie komplex-chemische Verbindungen zu erstellen. Des Weiteren gibt es einen riesigen Markt, der Übergangsmetalloxide in den verschiedensten Produkten verwendet. Vor allem Pigmente, die in der Lack-Industrie verwendet werden, bestehen aus Übergangsmetalloxiden. Diese Produkte sind ein Haupt-Exportgut Deutschlands.

3.1 Übergangsmetalloxide als Farb-Pigmente

Viele Übergangsmetalloxide bilden farbige Komplexe. Diese Komplexe sind besonders für Lacke und Wand-Farben sehr beliebt. Sie sind sehr lichtresistent, d. h. sie bleichen unter UV-Einstrahlung wenig aus. Vor allem Oxide der inneren Übergangsmetalloxide sind für die Industrie interessant, da sie fluoreszierende Verbindungen bilden.

Farb-Pigment Titan(IV)-oxid: Dieses Pigment trägt die Verhältnis-Formel TiO_2 . Das Titan(IV)-oxid ist ein weißes Pigment. Es wird in der Farb-Industrie zur Herstellung von weißer Wandfarbe verwendet.

Farb-Pigment Quecksilber(II)-oxid: Dieses Pigment trägt die Verhältnisformel HgO . Je nach Oxidationsstufe des Quecksilbers werden rote oder gelbe Komplexe gebildet, woraus gleichfarbiges Pulver gemacht werden kann. Früher wurden diese Pulver in der Farb-Industrie verwendet als rote und gelbe Farb-Pigmente in Wand-Farben und Lacken. Die beiden Komplexe sind schwer wasserlöslich, giftig und schmecken süßlich. Heute dürfen diese Farben aufgrund der Toxizität beim Verschlucken nur noch für den Außen-Bereich verwendet werden.

Rostschutz-Farbe Blei(IV)-oxid: Das rote Pigment mit der Verhältnis-Formel Pb_3O_4 fand man früher unter dem Namen „Blei-“ oder „Pariser Rot“ in den Regalen. Es wurde in Wand-Farben und Lacken verwendet. Heute wird es vor allem als Rostschutz-Farbe verarbeitet.

Fluoreszierendes Farb-Pigment Europium(III)-oxid: Weißes Europium(III)-oxid (Eu_2O_3) wird vor allem auf Geld-Scheinen als Sicherheitsfarbe verarbeitet. Wird es unter UV-Licht gelegt, dann leuchtet es rot. Auf den Geldscheinen ist dabei auch ein leuchtendes Grün zu erkennen, das von Galliumoxiden stammt (s. Abb. 2 und 3).



Abb. 2: Reines Europium(III)-oxid unter normalen Lichtbedingungen (links) und unter UV-Licht (rechts) [11].



Abb. 3: 100-Euro-Schein unter UV-Licht. Die Sterne leuchten wegen des Europium(III)-oxids rot [9].

Europium(III)-oxid kommt nicht in der Natur als Reinstoff vor. Die Rohstoffe für dessen Darstellung werden aus der Erdkruste gewonnen. Dazu zählen die Mineralien Monazit und Bastnäsit, die Erze der Lanthanoide sind und die hauptsächlich von China geliefert werden.

Damit ein Stoff farbiges Licht emittieren kann, muss ein Elektronenübergang zwischen Orbitalen stattfinden. Bei dem Europium(III)-oxid handelt es sich um einen f-f-Übergang. Dieser kann modellhaft mit dem folgenden Energieschema erklärt werden:

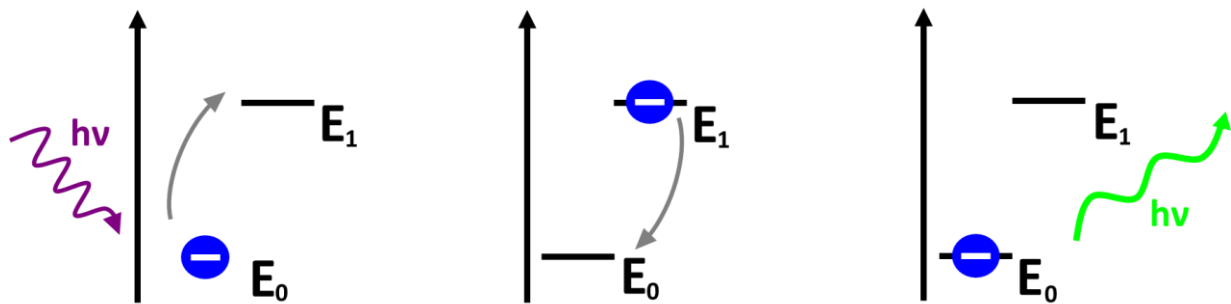


Abb. 4: Emission von sichtbarem Licht (grüner Pfeil) bei der Anregung von Elektronen mit UV-Licht (violetter Pfeil)

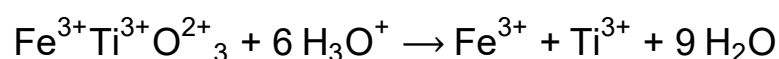
Zuerst wird ein Elektron mit Energie in Form von UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$) angeregt. Dann geht das Elektron von seinem Energie-Grundzustand (E_0) in einen Zustand höherer Energie (E_1) über. Dieser Zustand ist instabiler und deswegen kehrt das Elektron zu dem stabilerem Grundzustand zurück, wobei überschüssige Energie in Form vom sichtbarem Licht ($\lambda = 450\text{-}700 \text{ nm}$) abgestrahlt wird. [2]

3.2 Übergangsmetalloxide als Katalysatoren

Cer(IV)-oxid: Dieser Komplex mit der Verhältnisformel CeO_2 wird in Auto-Katalysatoren verbaut. Er arbeitet unter Sauerstoff-Mangel noch effektiver und beschleunigt dabei die Reaktion von CO zu CO_2 .

3.3 Herstellung von elementaren Stoffen

In der Natur kommen die meisten Metalle nicht als gediegenes Metall, sondern als Oxide vor. Die Oxide werden abgebaut, verarbeitet und veredelt. Somit kann man aus ihnen die Rein-Metalle gewinnen. Ein sehr bekanntes Beispiel ist die Gewinnung von Titan aus Ilmenit.



Weitere Beispiele von Übergangsmetalloxiden, die zum Rein-Metall verarbeitet werden:

- Titan
- Quecksilber
- Wolfram
- Molybdän
- Eisen

Zusammenfassung:

- Es gibt insgesamt 68 Übergangsmetalle.
- Sie können eingeteilt werden in innere (d-Block) und äußere (f-Block) Übergangsmetalle
- Die Oxid-Eigenschaften sind abhängig davon, ob es sich um ein d-Block- oder ein f-Block-Element handelt.
- In der Industrie werden sie besonders häufig als Farb-Pigmente, Katalysatoren und zur Herstellung der elementaren Metalle verwendet.

Abschluss 2: Die Tatsache, dass man mit einer einfachen und schnellen Methode Euro-Geldscheine auf ihre Echtheit prüfen kann, bewahrt Handelstreibende vor Falschgeld. Außer Geldfälschern kann auch China eine Gefahr für die Wirtschaft Europas sein, denn China ist der Hauptlieferant von Europium(III)-oxid. Entscheidet dieses Land, dieses Produkt nicht zu verkaufen, dann wird Europa der Geldhahn buchstäblich zugekehrt.

Quellen:

1. Riedel, E.: Anorganische Chemie, 6. Auflage, DeGruyter, Berlin 2004.
2. Riedel, E.; Janiak, C.: Anorganische Chemie, DeGruyter, Berlin 2015.
3. Mortimer, C.E.: Chemie, 6. Auflage, Thieme, Stuttgart 1996.
4. Holleman, A.F.; Wiberg, N.: Anorganische Chemie, Band 2: Nebengruppenelemente, Lanthanoide, Actinoide, Transactinoide, DeGruyter, Berlin 2017.
5. Kempe, R.: Modul Anorganische und Analytische Chemie I, Bayreuth 2010.
6. Senker, J.; Wrackmeyer, B.: Modul Anorganische Chemie II, Bayreuth 2010.
7. Breu, J.; Wrackmeyer, B.: Modul Anorganische Chemie/Komplexchemie III, Bayreuth 2010.
8. http://www.pse118-online.de/Zusatzinfos/Z04-4-Info_f-Block.htm, 22.03.2023
9. http://www.seilnacht.com/Chemie/ch_hgo.htm, 22.03.2023
10. <http://www.helles-koepfchen.de/artikel/1045.html>, 22.03.2023 (Copyright: Cosmos Media UG)
11. <https://www.seilnacht.com/Lexikon/63Europ.htm>, 22.03.2023