

AC II Praktikum SoSe 04

Julia Blechinger
Saal K
Assistent: Constanze Vogler
Durchführung: 05.05.04

Protokoll zur Präparatengruppe 8: Übergangsmetallkomplexe Darstellung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$

I. Theoretischer Hintergrund

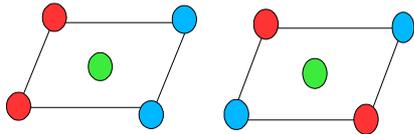
Unter einer Komplexverbindung (Koordinationsverbindung) versteht man eine chemische Verbindung, die aus einem Zentralatom (Koordinationszentrum) mit Ligandenhülle besteht. Das Zentralatom kann Atom oder Ion (z.B. Co^{3+}), die Liganden können Ionen (z.B. Br^-) oder Moleküle (NH_3) sein. Die Anzahl der Liganden heißt Koordinationszahl (KZ).

Je nach Koordinationszahl liegt eine unterschiedliche Anordnung der Liganden vor:

KZ	Räumliche Anordnung	Beispiele
2	linear	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{AuCl}_2]^-$
4	tetraedrisch	$[\text{BeF}_4]^{2-}$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$
4	quadratisch - planar	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
6	oktaedrisch	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$

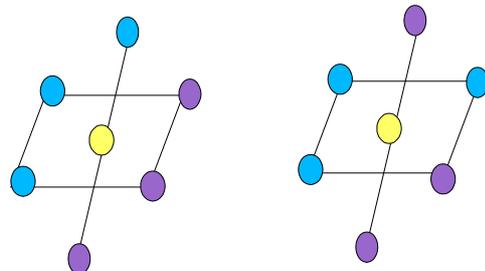
Es kommt vor, dass Komplexe die selbe chemische Zusammensetzung und Ladung, aber einen unterschiedlichen räumlichen Aufbau haben. Man spricht dann von Stereoisomeren. Beispiele hierfür sind z.B. die cis-Form und die trans-Form bei $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ oder die fac-Form und die mer-Form im Komplex $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$.

NH_3 , Cl, Pt



Cis- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ trans- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$

H_2O , Cl, Rh



fac- $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ mer- $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$

Wie viele Liganden von einem Zentralatom gebunden werden und wie sie dann angeordnet werden lässt sich durch die **Ligandenfeldtheorie** erklären.

Bei dieser Theorie geht man davon aus, dass sich das Zentralatom (hier Übergangsmetallion) zunächst in einem völlig wechselwirkungsfreien Raum befindet. Die 5 d-Orbitale sind hier energetisch entartet, d.h. sie befinden sich alle auf dem gleichen Energieniveau. Wird das Metallion nun in ein Kugelfeld gebracht (die Liganden nähern sich auf Grund der Anziehung an das Ion an, die Raumrichtung ist aber noch nicht festgelegt) so werden alle d-Orbitale gleichermaßen destabilisiert. Hieraus folgt eine energetische Erhöhung. Nun kann man verschiedene Fälle unterteilen:

oktaedrisches Ligandenfeld:

Die Liganden nähern sich dem Zentralatom entlang der Koordinatenachsen (x-, y-, z-Achse). Die Orbitale welche entlang der Achsen ausgerichtet sind ($d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2}) erfahren eine größere Abstoßung (Destabilisierung) als die Orbitale zwischen den Achsen (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}).

Die d- Orbitale spalten sich somit energetisch auf, wobei $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} energetisch auf das gleiche Niveau angehoben, d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} auf das gleiche Niveau abgesenkt werden.

Der Unterschied zwischen den beiden Energieniveaux beträgt $10 Dq$ bzw. Δ_o . Beim Übergang vom kugelsymmetrischen Ligandenfeld zum energetisch aufgespaltenen darf sich aber der energetische Schwerpunkt der d-Orbitale nicht ändern. Hieraus folgt, dass $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} um $3/5 \Delta_o$ destabilisiert, d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} um $2/5 \Delta_o$ stabilisiert werden.

Tetraedrisches Ligandenfeld:

Hier liegt genau der umgekehrte Fall zum oktaedrischen Feld vor. Die Orbitale entlang der Achsen werden energetisch um $3/5 \Delta_{tet}$ stabilisiert, die Orbitale welche zwischen den Achsen liegen um $2/5 \Delta_{tet}$ destabilisiert.

Jahn-Teller-Effekt (verzerrt Oktaedrisches Ligandenfeld):

Um eine energetische Absenkung zu erhalten sind die Liganden entlang der z-Achse weiter entfernt. Die Orbitale mit einer z-Komponente werden somit energetisch abgesenkt. Es resultiert ein verzerrter (gestreckter) Oktaeder.

Quadratisch-planares Feld:

Das verzerrt oktaedrische Ligandenfeld stellt den Übergang zum quadratisch planaren Feld dar. Hier sind entlang der z-Achse keine Liganden mehr vorhanden. Die Orbitale mit einer z-Komponente werden so energetisch noch weiter abgesenkt, die Orbitale entlang der x- und y- Achse hingegen werden stärker destabilisiert, da sie den Liganden nicht ausweichen können.

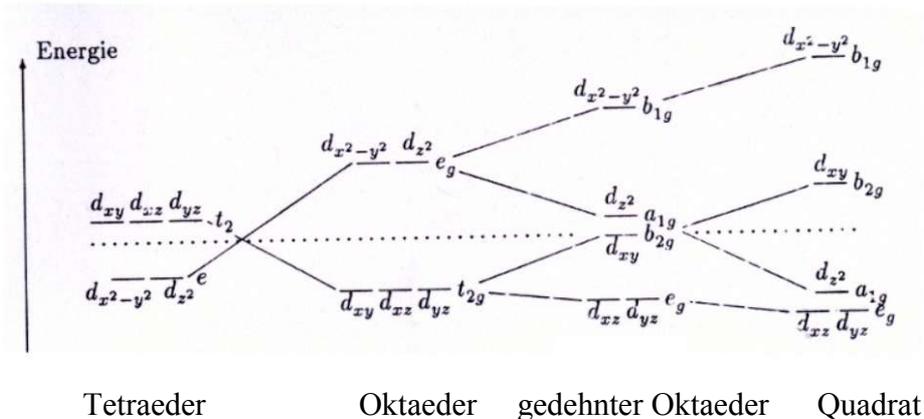
Werden nun die Elektronen in die Orbitale eingefüllt, so soll eine maximale Stabilisierung erreicht werden. Um 2 Elektronen in ein Orbital zu füllen muss die sogenannte Spinnpaarungsenergie aufgewendet werden.

Ist die Spinnpaarungsenergie höher als der energetische Unterschied der Orbitale, so werden die Elektronen in die energetisch höherliegenden Orbitale eingefüllt. Es resultiert ein high-spin-Komplex (z.B. $[\text{FeF}_6]^{3-}$).

Ist die Spinnpaarungsenergie allerdings geringer als der energetische Unterschied der Orbitale, so werden zunächst die energetisch tiefer liegenden Orbitale doppelt besetzt bevor die höheren Orbitale aufgefüllt werden. Es resultiert ein low-spin-Komplex (z.B. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$).

Die Größe der energetischen Aufspaltung hängt von den Liganden und vom Zentralatom ab.

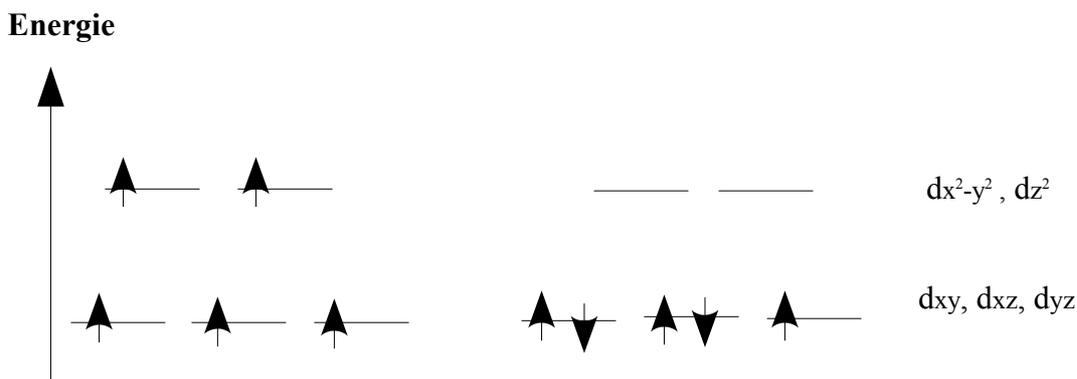
Die Aufspaltung nimmt mit den Liganden: $\text{I} < \text{Cl}^- < \text{OH}^- < \text{NH}_3 < \text{CN}^-$ und mit steigender Ladung des Zentralions zu.



Beispiele für high-spin- und low-spin-Komplexe im Oktaederfeld:

high-spin-Komplex: $[\text{FeF}_6]^{3-}$

low-spin-Komplex: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$



Auf Grund der energetischen Anordnung der Orbitale und der unterschiedlichen Elektronenkonfiguration können Erscheinungen wie Farbigkeit und magnetische Eigenschaften der Komplexe erklärt werden.

Farbigkeit:

Aufgrund der energetischen Unterschiede der Orbitale können z.T. Elektronen aus dem energetisch niedrigeren Niveau in ein energetisch höheres angeregt werden. Beim zurückfallen auf ihr Ausgangsniveau senden sie Strahlung aus, welche als „Farbigkeit“ in Erscheinung tritt. Eine Anregung ist nur möglich, wenn die Elektronen ihren Spin beibehalten können.

Kann auf Grund der Elektronenkonfiguration kein Elektron in ein höheres Orbital angeregt werden (z.B. beim Fe^{3+} high-spin Komplex) so ist eine eventuelle Farbigkeit durch „charge-transfer“ zu erklären. Hierbei gibt ein Ligand ein Elektron an das Zentralatom ab welches dann angeregt werden kann.

Magnetismus:

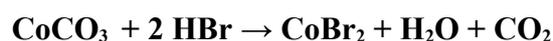
Man unterscheidet zwischen Paramagnetismus (ungepaarte Elektronen) und Diamagnetismus (nur gepaarte Elektronen). Paramagnetische Teilchen werden in dem Magnetfeld hineingezogen, diamagnetische hingegen werden abgestoßen.

Je größer die Zahl der ungepaarten Elektronen ist, umso größer ist auch das paramagnetische Moment. Mit Hilfe dieser Tatsache kann experimentell untersucht werden ob in einem Komplex der high-spin oder der low-spin Zustand vorliegt

II. Darstellung

Durchführung:

Das eingesetzte Cobaltcarbonat wird mit soviel konz. HBr versetzt dass es sich gerade löst. Die Lösung nimmt eine weinrote Farbe an.



Nun wird das Ammoniumbromid zugegeben und anschließend unter Rühren die konz. NH_3 zugesetzt. Es entsteht ein rosafarbener Niederschlag von $\text{Co}(\text{OH})_2$.

Nach Zugabe des H_2O_2 löst sich der Niederschlag, die Lösung wird dunkelrot.



Nun wird 1,5 h Luft durchgeleitet (NH_3 soll vertrieben werden). Die Lösung wird mit konz. HBr neutralisiert, es werden weitere 3 ml konz. HBr zugesetzt. Es entsteht erneut ein rosafarbener Niederschlag. Die Lösung (mit Niederschlag) wird nun ca. 2h erhitzt. Hierbei erfolgt ein Farbumschlag nach „Flieder“. (Bei diesem Vorgang erfolgt die Isomerisierung des Komplexes).



Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser und Ethanol gewaschen und anschließend im Trockenschrank bei 110°C getrocknet.

Ansatz:

<i>Stoff</i>	<i>M</i>	<i>m (bzw. V)</i>	<i>n</i>	<i>Dichte</i>
CoCO ₃	118,94	2 g	16,82 mmol	-----
NH ₃	17,03	15 ml	0,79 mol	0,9 g/cm ³
NH ₄ Br	97,94	3 g	30,63 mmol	-----
H ₂ O ₂	34,01	3 ml	97,91 mmol	1,11 g/cm ³

Ausbeute:

100 % entsprechen 16,82 mmol, d.h. 6,45 g

die tatsächliche Ausbeute beträgt g, das entspricht %.

Leider liegt keine Literaturangabe zum Vergleich vor.

Ein Grund für die geringe Ausbeute könnte sein, dass es nicht quantitativ gelungen ist das Cobalcarbonat in das Bromid zu überführen. Weiterhin ist es möglich, dass nicht das gesamte Co²⁺ durch das Wasserstoffperoxid in Co³⁺ überführt wurde.

III. Sicherheitshinweise:

CoCO₃: es liegt leider kein Sicherheitsdatenblatt vor

NH₃: R 34-50 Verursacht Verätzungen. Sehr giftig für Wasserorganismen
 S 26-36/37/39-45-61 Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser ausspülen und Arzt konsultieren. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen.
 Freisetzung in die Umwelt vermeiden.

NH₄Br: es liegt leider kein Sicherheitsdatenblatt vor

H₂O₂: R34 Verursacht Verätzungen
 S3-26-36/37/39-45 Kühl aufbewahren. Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser ausspülen und Arzt konsultieren. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen.

IV. Literatur

E. Riedel, *Anorganische Chemie*, W. de Gruyter Verlag, Berlin, New York, 5. Auflage **2002**
 U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, B.G. Teubner Stuttgart 1996, 3. Auflage