

# Protokoll zum Versuch der Übergangsmetallkomplexe

Von Thomas Altenburg  
6.5.2004

Herzustellender Komplex:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$

## Allgemeines:

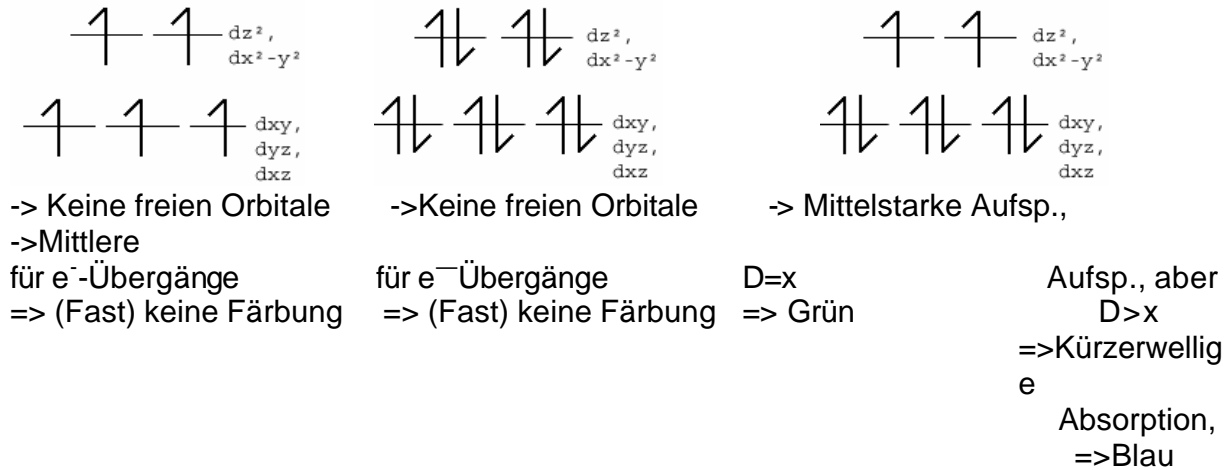
Komplexverbindungen bestehen per Definition aus einem Zentralatom oder -ion als Koordinationszentrum und Ionen oder Molekülen als Ligandenhülle. Obwohl das Koordinationszentrum also nicht zwangsläufig ein Metallion sein muss, ist doch vor allem die Chemie der Übergangsmetallkomplexe meistens der Gegenstand der Betrachtung, da diese besonders interessant ist.

Die häufigsten Koordinationszahlen der Komplexe sind 2, 4 und 6, die Liganden lagern sich also meistens linear, tetraedrisch oder oktaedrisch um das Zentralion herum an. Die Art der Koordination bestimmt allerdings nicht nur das Zentralion, sondern auch die Liganden, und so gibt es für die meisten Metallionen mehrere Koordinationsmöglichkeiten. Um Koordination, Farbigkeit und noch andere Eigenschaften von Komplexverbindungen erklären zu können, behilft man sich der Ligandenfeldtheorie. Diese berücksichtigt die energetische Verschiebung der d-Orbitale bei der jeweiligen Koordination.

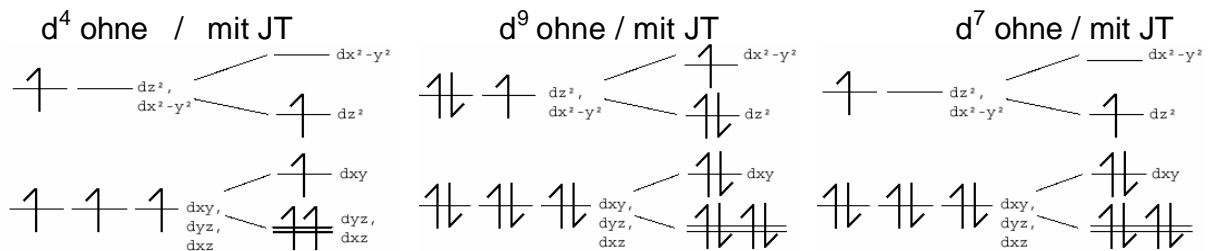
So sind in oktaedrischen Komplexen die  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  und  $d_{xz}$ -Orbitale ( $t_{2g}$ -Orbitale) um  $4Dq$  abgesenkt, da sie sich zwischen den Annäherungsachsen der Liganden befinden, während die  $d_{z^2}$  und  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale ( $e_g$ -Orbitale) um  $6Dq$  angehoben sind, weil die darin befindlichen Elektronen mit den Elektronenpaaren der Liganden wechselwirken. Sie werden wie gewohnt nach Pauli-Verbot aufgefüllt, die Hund'sche Regel darf allerdings bei  $d^4$ - $d^7$ -Ionen wegen der Aufspaltung verletzt werden. Ob sie eingehalten wird ( $\rightarrow$  größtmögliche Anzahl ungepaarter  $e^-$ ), entscheidet die Größe der Aufspaltung: Werden die Orbitale so stark aufgespalten, dass die benötigte Spinpaarungsenergie kleiner ist, entsteht ein Low-Spin-Komplex, ansonsten ein High-Spin-Komplex. Die Stärke der Aufspaltung wird durch Liganden und Metallion bestimmt:

$\Gamma < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{en} < \text{CN}^- \sim \text{CO}$ , sowie  $\text{Mn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{V}^{2+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Cr}^{3+} < \text{V}^{3+} < \text{Co}^{3+} < \text{Mn}^{4+} < \text{Mo}^{3+} < \text{Rh}^{3+} \dots$

Den resultierenden Energiegewinn nennt man Ligandenfeldstabilisierungsenergie, die natürlich für  $d^3$ - und  $d^6$ -Ionen besonders groß ist; dies erklärt die Stabilität der Ox.-stufe +3 bei Cr und Co, sowie deren oktaedrische Koordination. Eine elektronische Betrachtung erklärt dann oft auch die Farbigkeit:

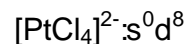
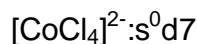


Aufgrund der Zentralion-Ligand-Wechselwirkungen kann es zu einer Verzerrung der Koordinationspolyeder kommen. Dies nennt man den Jahn-Teller-Effekt: Metallionen mit d<sup>4</sup> (Cr<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup>)- und d<sup>9</sup>-high-spin (Cu<sup>2+</sup>, Ag<sup>2+</sup>) sowie d<sup>7</sup>-low-spin-Konfiguration (Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>3+</sup>) werden tetraedrisch verzerrt, also an der Z-Achse gestreckt.

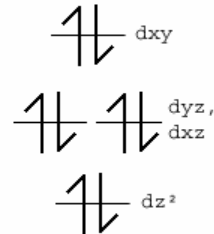
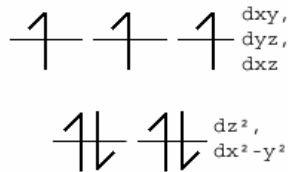


Auch im tetraedrischen Feld gibt es eine Orbital-Aufspaltung, nur ist diese im Gegensatz zur oktaedrischen vergleichsweise gering; genau aus diesem Grund sind auch nur high-spin-Komplexe bekannt. Am meisten tetraedrische Komplexe bildet Co<sup>2+</sup>: Für das 3d<sup>7</sup>-Ion ist die LFSE am größten.

Quadratisch-planare Komplexe sind dagegen für schwere d<sup>8</sup>-Ionen, wie z.B. Pd<sup>2+</sup>, Pt<sup>2+</sup> und Au<sup>3+</sup> typisch. Bei dieser Konfiguration bringt die Ligandenfeldaufspaltung, die so groß ist wie die oktaedrische, die größte LFSE; denn diese Ionen bilden mit allen Liganden low-spin-Komplexe, während Ni<sup>2+</sup> starke Liganden wie CN<sup>-</sup> braucht, um von einem quadratisch-planaren Feld zu profitieren.



—  $dx^2 - y^2$



### Durchführung:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$  wird über den Umweg über den Komplex  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  hergestellt. Dieser Komplex wird erst als Rohprodukt hergestellt, dann in den Oxalat-Komplex  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  umgewandelt, um ihn dann einwandfrei reinigen zu können. Anschließend wird das reine  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  in  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$  umgewandelt.

Man löst 2g  $\text{CoCl}_2$  in 25ml konz. Ammoniak, 5g  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  und 25ml Wasser. Nach dem Lösen oxidiert man 3 Stunden, indem man Luft durchleitet. Die schwarze Flüssigkeit wird gegen Ende violett. Man gibt 15g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zu und dampft auf ein, bis nur noch Brei übrig ist, also nicht bis zur Trockne. Durch Zugabe von verdünnter Salzsäure (2N) wird das restliche  $\text{CO}_2$  vertrieben und die Lösung schwach sauer gemacht. Die Lösung ist jetzt trüb rot bis violett. Man gibt verdünnten Ammoniak zu, bis die Lösung wieder schwach basisch ist und gibt dann noch 1ml konzentrierten Ammoniak zu. Dann wird die Lösung wiederum eingedampft bis möglichst keine basische Reaktion festgestellt wird, wenn ein feuchtes Indikatorpapier in den Dampf gehalten wird. Anschließend gibt man 30ml konzentrierte Salzsäure dazu und erwärmt auf  $80-90^\circ\text{C}$  für ca. eine halbe Stunde. Beim Abkühlen fällt  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  aus. Man nutsch ab und wäscht mit halbverdünnter Salzsäure, dann mit Alkohol. Da das Produkt noch mit  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  verunreinigt ist, muss man noch reinigen, dies geht am besten über den Aquopentammincobalt(III)-oxalat-Komplex  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ . Um diesen herzustellen, wird obiges Produkt in 90ml Wasser und 70ml 10%igem Ammoniak gelöst. Falls es sich nicht löst, erhitzt man etwas, bis sich alles gelöst hat und die Lösung klar dunkelrot geworden ist. Nun gibt man Oxalsäure bis zur schwach basischen Reaktion zu. Anschließend wird  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  zugegeben, bis nichts mehr ausfällt. Da auch bei Zugabe von mehr als 5 Spatelspitzen  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  nichts ausgefallen ist, wurde eine Fällung mit Aceton versucht, von der Versuchsvorschrift abweichend. Dazu wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und Aceton zugefügt. Es schied sich sofort ein weiß-roter Niederschlag ab, der durch Zugabe von mehr Aceton (ca. 50ml) quantitativ mehr wurde. Es wurde abgenutscht und mit Wasser nachgewaschen. Dabei löste sich der hauptsächlich weiße Niederschlag wieder auf, so dass nichts mehr im Filter zurückblieb. Es wird vermutet, dass mit der Acetonfällung nur das Oxalat wieder gefällt wurde.

An dieser Stelle wurde der Versuch durch die Assistentin abgebrochen, weil wohl schon vorher einige Reaktionsschritte nicht ganz geklappt haben und ein Weiterarbeiten ohne Niederschlag unmöglich ist.

Ausbeuteberechnung entfällt deswegen.

## Toxikologie:

- $\text{CoCl}_2$  R-Satz: R 49-E22-42/43-50/53  
S-Satz: S 53-22-45-60-61  
krebserzeugend, gesundheitsschädlich, sensibilisierend, umweltgefährlich
- $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$  R-Satz: R 22  
gesundheitsschädlich
- $\text{NH}_4\text{Cl}$  R-Satz: R 22-36  
S-Satz: S 22  
gesundheitsschädlich, reizend
- $\text{NH}_3$  (konz) R 34-50  
S 26, 36/37/38, 45, 61  
ätzend, umweltgefährdend
- $\text{HCl}$  (konz) R-Satz: R 34-37  
S-Satz: S 26-36/37/39-45  
ätzend
- Ethanol (reinst) R-Satz: R 11  
S-Satz: S 7-16  
leicht entzündlich
- $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  R-Satz: R 21/22  
S-Satz: S 24/25  
gesundheitsschädlich
- $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  R-Satz: R 12, 19, 22, 66, 67  
S-Satz: S 9-16-29-33  
hochentzündlich, gesundheitsschädlich
- $\text{NaNO}_2$  R-Satz: R 8, 25, 50  
S-Satz: S 45, 61  
brandfördernd, giftig, umweltgefährlich

## Literatur:

- Brauer: Handbuch der präp. anorg. Chemie, Band 1, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1975, 3. Auflage, S.1677f (Versuchsdurchführung)
- Riedel: Anorg. Chemie, 3. Auflage, deGruyter, Berlin New York, 1994, S. 408ff, 668-690
- Holleman-Wiberg: Lehrbuch der anorg. Chemie, 101. Auflage, deGruyter, Berlin New York 1995, S. 1247-1260 (Theoriteil)
- Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Co (B) Erg.-Band 2.Lfg; Verlag Chemie / Weinheim 1972; S.386, 435