

Assistent: O. Labisch

PRAKTIKUM ANORGANISCHE CHEMIE II

ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE: $K[FeFe(CN)_6]$

1. Theorie

Komplexe bestehen aus dem Koordinationszentrum, das ein einzelnes Übergangsmetallion oder mehrkernig sein kann, und den Liganden. Liganden können sowohl Ionen als auch ungeladene Moleküle sein, die mindestens ein freies Elektronenpaar besitzen. Die Anzahl der Liganden, die über dative Bindungen an das Zentralatom gebunden sind, wird Koordinationszahl genannt. Mehrzählige Liganden wie EDTA können unter Ausbildung von Ringen an mehrere Koordinationsstellen eines Zentralteilchens binden. Solche Liganden werden Chelatliganden genannt. Diese Komplexe sind stabiler, da bei der Bildung die Entropie stärker zunimmt als bei mehreren Liganden. Bei Komplexen tritt beim Lösen in Wasser nur in äußerst geringem Maße Hydrolyse auf, dass Ionenreaktionen der Komplexbestandteile nicht mehr beobachtet werden können. Die Triebkraft zur Bildung von Komplexen besteht darin, dass das Zentralteilchen mit den Elektronenpaaren der Liganden 18 Valenzelektronen und somit Edelgaskonfiguration erhält.

Als Koordinationszahlen treten häufig 2, 4 und 6 auf. Die räumliche Anordnung ist bei KZ 2 linear, bei 4 treten tetraedrische und quadratisch planare und bei 6 meistens oktaedrische Komplexe auf. Bei unterschiedlichen Liganden tritt Stereoisomerie auf. Bei oktaedrischen Komplexen kann cis/trans- und fac/mer-Isomerie sowie Spiegelbildisomerie bei Chelatliganden auftreten. Bei quadratischen Liganden tritt nur cis/trans- Isomerie und bei tetraedrischen nur Spiegelbildisomerie auf.

Die Bildung der Komplexe wird mit der Ligandenfeldtheorie beschrieben. Der Ansatz besteht darin, das Zentralteilchen als positiv geladene Kugel zu betrachten, der sich die Liganden, die als negativ geladene Kugeln betrachtet werden, nähern. Energiegewinn tritt durch die Anziehung der Liganden von dem positiven Atomrumpf auf. Bei der Annäherung werden die d-Orbitale durch die elektrostatische Abstoßung der Elektronen destabilisiert. Dabei wirkt sich die räumliche Ausdehnung der Orbitale auf die Energie der sonst entarteten Orbitale aus. Die Orbitale entlang der Koordinatenachsen werden stärker destabilisiert als die anderen. Es kommt zur Kristallfeldaufspaltung, die im Oktaederfeld als Δ_o bezeichnet wird. Im Oktaederfeld werden die d_z^2 und $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale um $0,6 \Delta_o$ angehoben, die d_{xy} , d_{xz} , und d_{yz} -Orbitale wegen des Schwerpunktsatzes um $0,4 \Delta_o$ gegenüber dem kugelsymmetrischen Zustand abgesenkt. Bei tetraedrischen Komplexen ist die Aufspaltung geringer und wegen der veränderten Annäherung genau entgegengesetzt zum Oktaederfeld. In quadratisch-planaren Komplexen werden vor allem die Orbitale in z-Richtung stabilisiert, während das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital, das direkt auf die Liganden weist, sehr stark destabilisiert wird.

Durch Auffüllen der nicht mehr entarteten Energieniveaus mit Elektronen ergibt sich die Ligandenfeld-Stabilisierungs-Energie(LFSE), die den Energiegewinn eines Ions im Kristallfeld im Vergleich zum Kugelfeld angibt. Bei der Besetzung der Orbitale gibt es zwei Möglichkeiten im Oktaederfeld. Im „high-spin“-Fall werden die Orbitale zunächst einfach besetzt, im „low-spin“-Fall erfolgt die Besetzung der Orbitale unter Spinpaarung bei gleichzeitig maximierter Ligandenfeldstabilisierung. Diese Unterscheidung tritt aber nur bei 4,5,6 oder 7 d-Elektronen statt. Die Parameter die darüber entscheiden, ob es zum „low-spin“ oder „high-spin“ kommt, sind die relativen Größen der Spinpaarungsenergie P und Δ_o . Für $P > \Delta_o$ beobachtet man high-spin-Komplexe, für $P < \Delta_o$ low-spin-Komplexe. Die Spinpaarungsenergie nimmt mit steigender Hauptquantenzahl ab, während Δ_o mit zunehmender positiver Ladung des Metallions und zunehmender Hauptquantenzahl ansteigt. Im Magnetfeld können die zwei Fälle unterschieden werden. High-spin-Komplexe sind durch die ungepaarten Elektronen stärker paramagnetisch als die low-spin-Komplexe. Da bei tetraedrischer Koordination nur eine schwache Aufspaltung stattfindet, gibt es dort nur High-spin-Komplexe.

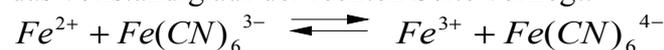
Die Stärke der Aufspaltung wird neben dem Zentralatom auch durch die Liganden beeinflusst. π -Akzeptorliganden wie CO und CN^- , die über unbesetzte π^* -Orbitale verfügen, spalten das Feld durch π -Rückbindungen stärker auf als π -Donorliganden wie F^- , bei denen sämtliche π^* -Orbitale besetzt sind. In der spektrochemischen Reihe sind die Liganden nach ihrer Fähigkeit die d-Orbitale aufzuspalten angeordnet.



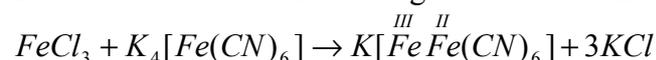
Somit beobachtet man bei Cyano-Komplexen vermehrt low-spin, während Halogenide high-spin-Komplexe bilden.

Die Farbigkeit der Komplexe entsteht durch mehrere Effekte. Durch Schwingungen, die die Symmetrie der Moleküle herabsetzen, werden d-d-Übergänge erlaubt. Der Grund für die Änderung der Farbe mit verschiedenen Liganden liegt in der unterschiedlichen Aufspaltung und somit unterschiedlichen Wellenlängen, die zur Anregung der Elektronen aus dem Grundzustand nötig sind. Des weiteren treten erlaubte Charge-Transfer-Übergänge auf.

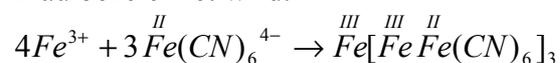
Das intensiv blau gefärbte Berliner-Blau erhält man aus der stöchiometrischen Reaktion von Fe^{2+} mit $K_3[Fe(CN)_6]$ oder Fe^{3+} mit $K_4[Fe(CN)_6]$, da hierbei folgendes Gleichgewicht auftritt, das vollständig auf der rechten Seite vorliegt:



Dabei bildet sich das kolloidal gelöste lösliche Berliner-Blau.

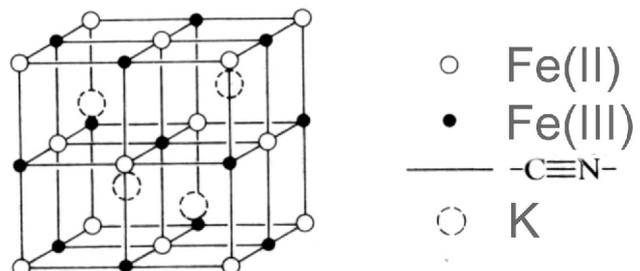


Bei weiterer Zugabe von Fe^{3+} bildet sich ein blauer Niederschlag, der als unlösliches Berliner-Blau bezeichnet wird.



Verwendet wird es für blaue Tinte, Malerfarbe und als Wäscheblau.

Die Struktur des löslichen Berliner-Blau ist ein ccp-Gitter der Fe^{2+} -Ionen, die im low-spin-Zustand vorliegen. Die Oktaederlücken sind mit high-spin Fe^{3+} -Ionen besetzt. Koordiniert werden beide jeweils oktaedrisch von 6 Cyanidionen, die entlang der Würfelkanten der Elementarzelle liegen. Die Stickstoffatome, die die härtere Lewis-Base darstellen, koordinieren dabei die härtere Lewis-Säure Fe^{3+} . Das Kalium sitzt in der Mitte der Hälfte der Oktanten der Elementarzelle. Die intensiv blaue Farbe kommt durch einen CT-Übergang zwischen den Metallionen zustande. Durch Lichtabsorption findet



dabei ein molekulinterner Redoxprozess statt. Dabei wird ein Fe^{2+} zu Fe^{3+} oxidiert, während ein benachbartes Fe^{3+} zu Fe^{2+} reduziert wird.

2. Versuchsdurchführung

Zu einer Lösung von 4,224 g $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (4,224 mmol) in 20 ml Wasser wird über einen Tropftrichter eine Lösung von 2,703 g FeCl_3 (2,703 mmol) in 15 ml Wasser zugetropft. Dabei verändert sich die Farbe von gelb über grün nach blau. Zur Abscheidung des gebildeten Kolloids werden 5 ml 2 %ige KCl-Lösung, die aus 9,8 ml Wasser und 0,2 mg KCl hergestellt wurde, zugesetzt. Der Niederschlag wird 5 Minuten lang in einer Zentrifuge von der grünen Lösung abzentrifugiert. Mit 70 %igem Ethanol wird der Niederschlag gewaschen und erneut abzentrifugiert. Die Trocknung des tiefblauen Niederschlags erfolgt zunächst im Exsiccator über P_4O_{10} . Da der Exsikkator nicht vollständig dicht war und der Niederschlag nur oberflächlich getrocknet ist, wurde er anschließend im Trockenschrank bei 70°C getrocknet.

3. Produkt

– Intensiv blau-schwarze Kristalle, Ausbeute: 2,820 g

Die grüne Farbe der Lösung deutet darauf hin, dass die Reaktion nicht quantitativ war, sondern dass es noch Nebenreaktionen gibt, z.B. die Bildung von Berliner Grün.

Ausbeutebestimmung:

	m [g]	M [g/mol]	n [mmol]
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	4,224	422,4	10,00
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,703	270,3	10,00
$\text{K}[\text{FeFe}(\text{CN})_6]$	2,820	306,9	9,19

Die theoretische Ausbeute beträgt 10 mmol (3,069 g). Damit ergibt sich eine relative Ausbeute von 91,9 %. Verluste traten vor allem beim Umfüllen des abzentrifugierten Niederschlags auf.

4. Toxikologie

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:

Giftklasse CH: 4 - Nicht unbedenkliche Stoffe und Erzeugnisse

R 52/53

S 50.1-61

- Schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
- Nicht mischen mit Säuren.
- Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/ Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.

FeCl_3 :



Giftklasse CH: 3 – Starke Gifte

R 20-38-41

S 26-39

- Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.
- Reizt die Haut.

- Gefahr ernster Augenschäden.
- Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.
- Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.

KCl: Giftklasse CH: 5 – Stoffe und Erzeugnisse mit geringster Gefährlichkeit

Ethanol: Giftklasse CH: F - Giftklassenfrei



R 11
S 7-16

- Leicht Entzündlich
- Behälter dicht geschlossen halten.
- Von Zündquellen fernhalten – Nicht rauchen.

P₄O₁₀: Giftklasse CH: 2 – Sehr starke Gifte

R 35
S 22-26-45

- Verursacht schwere Verätzungen.
- Staub nicht einatmen.
- Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.
- Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich, diese Etikett vorzeigen).

5. Literatur

Gmelin, *Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Auflage, Fe B, S.712
 Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101.Auflage, Walter de Gruyter, New York, **1995**, S.1518-1521
 Riedel, *Anorganische Chemie*, 5.Auflage, Walter de Gruyter, New York, **2002**, S672-705