

## Protokoll

Thema: Übergangsmetallkomplexe

Präparat: Chloropentamincobalt-III-chlorid  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

### Chemikalien:

Cobaltchlorid  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

R 22           Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.  
S 22           Staub nicht einatmen.  
S 24/25       Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.

Natriumhydrogencarbonat  $\text{NaHCO}_3$

S 22           Staub nicht einatmen.  
S 24/25       Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.

Ammoniak  $\text{NH}_3$

R 34           Verursacht Verätzungen.  
S 26           Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.  
S 36/37/39    Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.  
S 45           Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen).  
S 61           Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen / Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.

Ammoniumchlorid  $\text{NH}_4\text{Cl}$

R 22           Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.  
R 36           Reizt die Augen.  
S 22           Staub nicht einatmen.

Wasserstoffperoxid  $\text{H}_2\text{O}_2$

R 34           Verursacht Verätzungen.  
S 3           Kühl aufbewahren.  
S 28           Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser  
S 36/39       Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.  
S 45           Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen).

Ammoniumcarbonat  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

R 22           Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.  
R 36           Reizt die Augen.  
S 22           Staub nicht einatmen.

Salzsäure  $\text{HCl}$

R 34           Verursacht Verätzungen.  
R 37           Reizt die Atmungsorgane.  
S 26           Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.  
S 45           Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen).

Oxalsäure  $\text{HO}(\text{O})\text{C}_2(\text{O})\text{OH}$

R 21/22           Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.  
S 24/25           Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.

#### Ammoniumoxalat (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

R 21/22           Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.  
S 24/25           Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.

#### Diethylether (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O

R 12               Hochentzündlich.  
R 19               Kann explosionsfähige Peroxide bilden.  
S 9                Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.  
S 16               Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen.  
S 29               Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.  
S 33               Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen.

#### Ethanol C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH

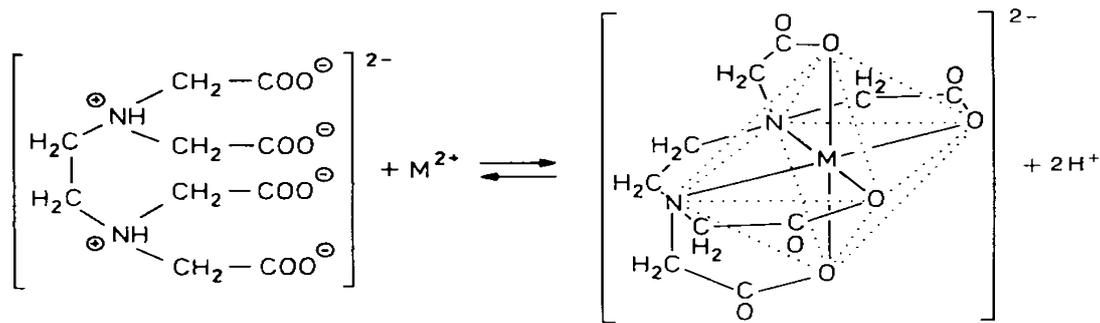
R 11               Leichtentzündlich.  
S 2                Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.  
S 7                Behälter dicht geschlossen halten.  
S 16               Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen.

### Theorie:

Eine Komplex-Verbindung ist aus einem Zentralatom und mehreren Liganden aufgebaut. Liganden können Moleküle oder Ionen sein, die im freien Zustand über mindestens ein Elektronenpaar verfügen, das dem Zentralatom unter Bildung einer kovalenten Bindung zur Verfügung gestellt werden kann. Die Koordinationszahl (KZ) des Zentralatoms ist die Anzahl der direkt daran gebundenen Atome; es sind Koordinationszahlen von zwei bis zwölf bekannt, wobei die KZ 6 und die KZ 4 am häufigsten auftreten. Ist ein Zentralatom von vier Liganden umgeben, kann es sich um einen *Tetraeder* (z.B.: Nickeltetracarbonyl Ni(CO)<sub>4</sub>) aber auch um eine *quadratisch-planare* Struktur (z.B.: Silbertetrafluorid AgF<sub>4</sub><sup>-</sup>, Goldtetrabromid AuBr<sub>4</sub><sup>-</sup>) handeln. Bei der Koordinationszahl 6 bildet sich in den meisten Fällen ein *Oktaeder* aus (z.B.: Eisenhexachlorid FeCl<sub>6</sub><sup>3-</sup>). Ebenfalls möglich, wenn auch sehr selten, ist die Form eines *trigonalen Prismas* (z.B.: Mo(S-CH=CH-S)<sub>3</sub>). Für die Stabilität eines Komplexes in wässriger Lösung gilt, dass die Liganden so fest am Zentralatom gebunden sind, dass sie nicht gegen Wasser ausgetauscht werden.

Bei den Elementen der zweiten und dritten Periode stellt die Ausbildung eines Elektronenoktetts eine energetisch besonders günstige Konfiguration dar (*Oktettregel*). Bei den schwereren Elementen, hier speziell den Übergangsmetallen, gilt analog dazu die *18-Elektronenregel*. Sie besagt, dass der energetisch günstige Zustand erreicht wird, wenn zusätzlich zu den s- und p-Orbitalen (Oktett) auch noch die fünf d-Orbitale voll besetzt sind. Dazu sind 18 Elektronen nötig, die sich aus den beim Übergangsmetall bereits vorhandenen Elektronen und den Elektronenpaaren aus den koordinativen Bindungen mit den Liganden. Dementsprechend sind energetisch labile Komplexe auch anfälliger gegen Austauschreaktionen als inerte Komplexe, bei denen die Liganden nicht oder nur langsam austauschen.

Als Chelatkomplexe bezeichnet man Komplexe, in denen die Liganden mehr als eine Koordinationsstelle am Zentralatom einnehmen. Diese werden auch als mehrzählige Liganden bezeichnet und bilden in der Regel stabilere Komplexe als einhändige Liganden. So bildet zum Beispiel Ethylendiamintetraacetat EDTA als sechszähliger Ligand besonders stabile Komplexe mit zweiwertigen Metallkationen (s. Abb.1).



**Abb.1 Das EDTA-Molekül und der räumlichen Aufbau des oktaedrischen EDTA-Komplexes mit einem zweiwertigen Metallkation.**

Die modernen Theorien zur Bindung in Komplexen leiten sich von der *Kristallfeldtheorie* ab. Diese nimmt elektrostatische Anziehungskräfte zwischen dem Zentralatom und den freien Elektronenpaaren der Liganden an. Das von den Liganden erzeugte elektrische Feld verursacht Aufspaltungen der Energieniveaus der d-Orbitale des Zentralatoms. Ein Nachteil dieser Theorie ist allerdings die einseitige Betrachtung von elektrostatischen Wechselwirkungen (Die Liganden werden als punktförmig betrachtet und eine Orbitalüberlappung Zentralatom-Ligand wird nicht berücksichtigt.). In der erweiterten Form, der *Ligandenfeldtheorie*, werden auch kovalente Bindungsanteile berücksichtigt. Noch umfassender ist die *Molekülorbitaltheorie*, die die Bindungen durch das Auftreten von bindenden, nichtbindenden und antibindenden Molekülorbitalen als Linearkombination der Atomorbitale untereinander. Bezüglich der Aufspaltung der Energieniveaus und der Verteilung der d-Elektronen im Zentralatom kommen jedoch alle Theorien zu dem gleichen Schluß:

In einen isolierten Übergangsmetallion sind alle fünf d-Orbitale entartet, d.h. sie haben alle die gleiche Energie. Die Ligandenfeldtheorie besagt nun eine energetische Anhebung der d-Orbitale durch den Einfluß der Liganden. Da diese sich aber in unterschiedlicher Zahl und Richtung dem Zentralatom nähern, erzeugen sie kein sphärisches Feld und die Art der Aufspaltung muß für die verschiedenen Fälle getrennt betrachtet werden.

So weisen das  $d_{z^2}$ - und das  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital mit den Bereichen höchster Elektronendichte direkt auf die sich entlang der Koordinatenachsen nähernden Liganden. Die  $d_{xy}$ -,  $d_{xz}$ - und  $d_{yz}$ -Orbitale besitzen jeweils zwischen den Koordinatenachsen ihre maximale Elektronendichte (s. Abb.2). Die Elektronen in den erstgenannten Orbitalen haben somit wegen der elektrostatischen Abstoßung eine höhere Energie als die in den letztgenannten Orbitalen befindlichen Elektronen. Folglich werden das  $d_{z^2}$ - und das  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital im oktaedrischen Komplex energetisch angehoben, während die restlichen d-Orbitale wegen der Energieerhaltung auf ein entsprechend niedrigeres Niveau abgesenkt werden. Die Gesamtaufspaltungsenergie ist also gleich null. Die Energiedifferenz zwischen den oberen und den unteren Orbitalen wird als die Ligandenfeldaufspaltung  $\Delta_0$  bezeichnet und beträgt  $10Dq$  (Abb.3). Logischerweise teilt sie sich in  $2*(+6) Dq$  und  $3*(-4) Dq$  auf.

Beim tetraedrischen Komplex verhält es sich mit der Aufspaltung der d-Orbitale nun genau umgekehrt. Die auf den Achsen liegenden Orbitale werden energetisch abgesenkt und entsprechend die zwischen den Achsen liegenden auf ein höheres Energieniveau angehoben. Die Differenz der Orbitalenergien im tetraedrischen Komplex wird mit  $\Delta_t$  bezeichnet und ist etwa halb so groß wie  $\Delta_0$  bei gleichem Zentralatom und gleichen Liganden (Abb.4). Hier teilt sich die Energie also in ungefähr  $3*(+2) Dq$  und  $2*(-3) Dq$  auf.

In einem quadratisch-planaren Komplex sind mehrere Wechselwirkungen zu berücksichtigen. Am wenigsten stabil sind natürlich die  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale, da dort die größte Ladungsdichte direkt auf die Liganden zugerichtet ist. Die  $d_{xz}$ - und  $d_{yz}$ -Orbitale liegen entartet vor und sind energetisch am günstigsten gefolgt vom  $d_{z^2}$ -Orbital, da diese am geringsten vom elektrischen Feld der Liganden beeinflusst werden. Energetisch zwischen diesen Extremen liegt das  $d_{xy}$ -Orbital, das von den Liganden nicht so stark wie das  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital beeinflusst wird (s. auch Abb.4).

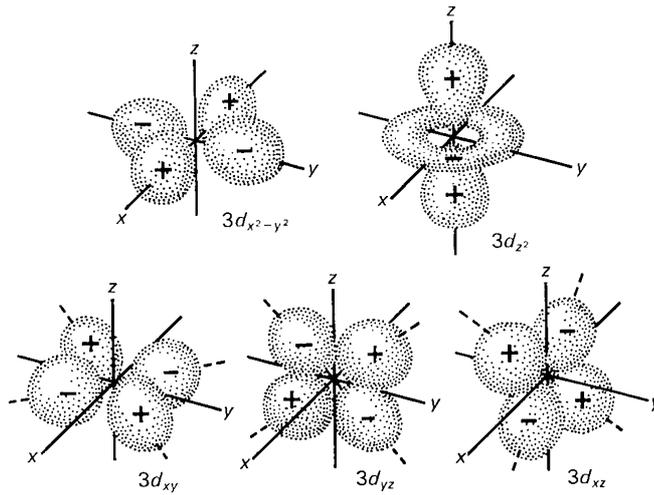


Abb.2 Die Gestalt der fünf d-Orbitale.

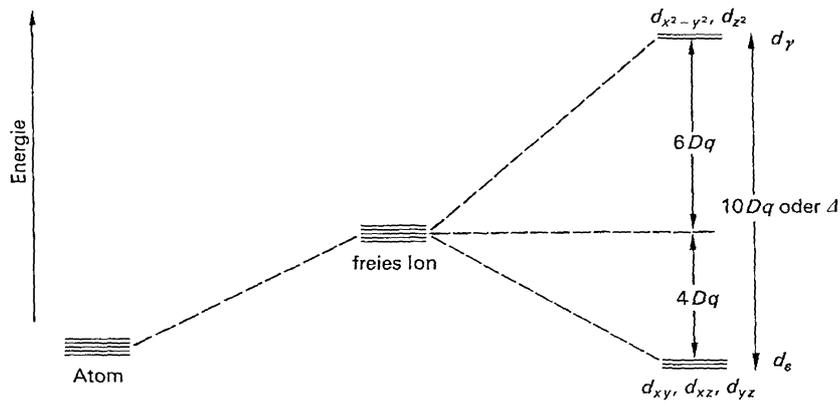


Abb.3 Die Aufspaltung der Energieniveaus der ursprünglich entarteten d-Orbitale im oktaedrischen Ligandenfeld.

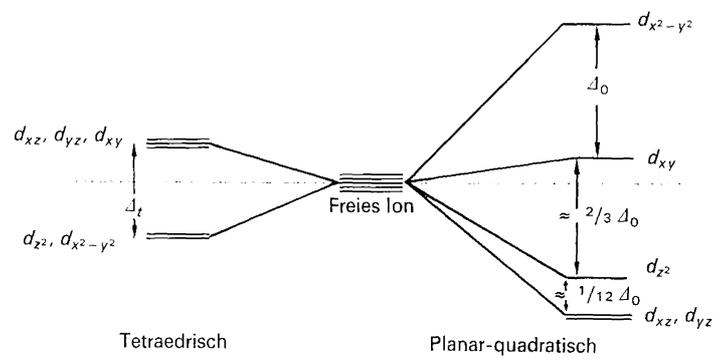


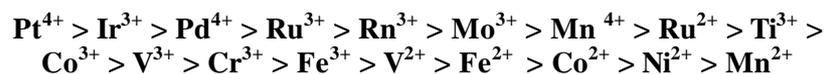
Abb.4 Die Aufspaltung der Energieniveaus der d-Orbitale bei tetraedrischen und quadratisch-planaren Komplexen.

Die Aufspaltung der d-Orbitalenergien ermöglicht das Auftreten von sogenannten *high-spin* und *low-spin Komplexen*, die sich durch die Anzahl der ungepaarten Elektronen voneinander unterscheiden. In high-spin Komplexen ist die Aufspaltung so gering, dass weniger Energie aufzubringen ist, um auch die angehobenen Orbitale mit Elektronen zu füllen, als die Elektronen unter Aufbringung der Spinpaarungsenergie in den energetisch tieferen Orbitalen zu paaren. ( $\Delta_0 < \text{Spinpaarungsenergie } P$ ) Bei low-spin Komplexen mit einer größeren Aufspaltung verhält es sich genau umgekehrt. D.h. die Aufspaltungsenergie  $\Delta_0$  ist größer als die Spinpaarungsenergie  $P$ . Es werden also bevorzugt die unteren Orbitale aufgefüllt, was mit einer Abnahme des Paramagnetismus des Komplexes einhergeht. Bei tetraedrischen Komplexen ist nur die high-spin Form bekannt, da  $\Delta_t$  wie schon erwähnt relativ gering ist.

Ob jetzt ein high- oder low-spin Komplex vorliegt hängt somit von der relativen Größe der Energiebeträge  $\Delta_0$  und  $P$  ab. Der Wert für die Spinpaarungsenergie  $P$  liegt in der Größenordnung von 200kJ/mol und hängt vom jeweiligen Zentralatom ab. Der  $\Delta_0$ -Wert hingegen hängt im wesentlichen von der Natur des Liganden ab. Die Liganden können in Abhängigkeit des Energiebetrages der d-Orbitalaufspaltung, die sie verursachen, in eine *spektrochemische Reihe* eingeordnet werden:



In der spektrochemischen Reihe der Metalle findet man eine sinkende Energieaufspaltung in folgender Richtung:

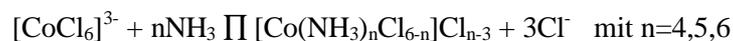


Cobaltkomplexe:

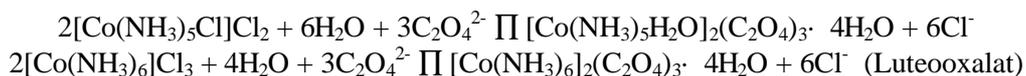
Cobalt bildet in den Oxidationsstufen +II und +III eine große Anzahl an Komplexen. Sehr gut untersucht sind die Cobalt-III-Komplexe, die ihre Liganden nur sehr langsam austauschen, kinetisch also relativ inert sind. Alle Cobalt-II-Komplexe hingegen sind kinetisch labil und sehr leicht oxidierbar. Wird zum Beispiel eine Cobalt-II-Salzlösung wie im Versuch geschehen mit Ammoniak versetzt geht auch ohne Anwesenheit eines zusätzlichen Oxidationsmittels der Cobalt-II-hexaminkomplex  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  in den Cobalt-III-hexaminkomplex  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  über. Es ist hier sehr wichtig, dass das  $\text{Co}^{3+}$ -Ion komplexiert ist, da es ein so hohes Redoxpotential hat, dass es als Hexahydrat den Sauerstoff im Wasser oxidieren würde.

Sämtliche Cobalt-III-Komplexe sind oktaedrisch koordiniert und – mit Ausnahme von  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  - alles low-spin Komplexe.

Im Versuch bildet sich zuerst einmal ein Gemisch von Komplexen nach:



Das Tetraminsalz wird so gut es geht verkocht und die Fällung wird durch Umkristallisation mit Oxalsäure vom Hexaminsalz gereinigt.



Durchführung / Beobachtung:

10g Cobaltchlorid werden in Wasser gelöst und mit Natriumhydrogencarbonat gefällt. Der Niederschlag wird abgenutscht und getrocknet. Die so hergestellten 5g Cobaltcarbonat werden getrocknet und dann im Erlenmeyerkolben in wenig verdünnter Salzsäure gelöst. Man gibt ein Gemisch aus 63ml konzentriertem Ammoniak und 12,5g Ammoniumcarbonat in 63ml Wasser dazu und oxidiert mit 15ml 6%igem Wasserstoffperoxid. Nach Zugabe von 37,5g Ammoniumchlorid wird die Lösung bis zum Brei eingedampft, zur Vertreibung des  $\text{CO}_2$  mit Salzsäure leicht angesäuert und dann mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, wonach noch 2,5ml konzentrierter Ammoniak

hinzugegeben werden. Es wird auf dem Heizrühr Tisch gekocht, um möglichst viel des Tetraminsalzes in Lösung zu bringen. Da dies auch nach langem kochen nicht verschwand, wurde es abfiltriert und mit dem Filtrat weitergearbeitet, was wohl der Hauptgrund für die geringe Ausbeute ist. Das rote Filtrat wurde mit ca. 75ml konzentrierter Salzsäure versetzt und eine halbe Stunde auf dem Heizrühr Tisch erwärmt. Beim Abkühlen fielen 5g eines rot-violetten Niederschlages aus, der abgenutscht, mit halbkonzentrierter Salzsäure und mit Ethanol gewaschen wurde.

Dieser Niederschlag wurde in 37ml Wasser und 25ml 10%igem Ammoniak gelöst und im Erlenmeyerkolben erhitzt. Die nunmehr tiefrote Lösung wird filtriert und mit gesättigter Oxalsäurelösung schwach sauer gemacht. Es fällt ein feinkristalliner roter Feststoff aus. Durch Zugabe von Ammoniumoxalat wird die Fällung komplettiert. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen.

Der Niederschlag der Pentamin- und Hexaminoxalate wird mit 20ml 2%igem Ammoniaks versetzt. Das unlösliche Hexaminoxalat wird abfiltriert und aus dem Filtrat mit verdünnter Salzsäure das Produkt  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  ausgefällt. Das ziegelrot farbene Salz wird mit Ethanol und Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet.

#### Ausbeute:

$$n_{\text{Cobaltchlorid}} = 10\text{g}/237,9\text{g/mol} = 0,042\text{mol}$$

$$n_{\text{Chloropentamincobalt-III-chlorid}} = \quad \text{g}/250,4\text{g/mol} = \quad \text{mol}$$

Da in beiden Stoffen je ein Teil Cobalt vorliegt ergibt sich die Ausbeute zu:

$$\begin{aligned} p &= n_{\text{Chloropentamincobalt-III-chlorid}} * 100\% / n_{\text{Cobaltchlorid}} \\ &= 0,0 \quad \text{mol} * 100\% / 0,042\text{mol} \\ &= \quad \% \end{aligned}$$

#### Literatur:

- G. Brauer; Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, 4.Aufl.; S.1677-1678
- H. R. Christen; Allgemiene und anorganische Chemie, 5.Aufl; S.583-597, 648-650
- A. F. Hollemann, E. Wiberg; Lehrbuch der anorganischen Chemie, 101.Aufl.; S1205-1260
- Römpp Chemie Lexikon, 9.Aufl.; diverse Stichwörter