

Präparatengruppe 9: Übergangsmetallkomplexe

Präparat: $K_3[Cr(SCN)_6]$

Theorie

Unter Komplexen versteht man allgemein Verbindungen, die ein Zentralteilchen enthalten, das von einer Ligandenhülle umgeben ist. Durch die Ausbildung von Komplexen verlieren die Komplexbausteine ihre spezifischen Eigenschaften, so daß sie sich meistens einzeln nicht mehr qualitativ nachweisen lassen (Ausnahme: Alaune, Doppelsalze).

Damit ein Komplex stabil ist, müssen die Liganden so fest an das Zentralteilchen gebunden sein, daß z.B. ein Austausch gegen Wasser (oder ein anderes Lösungsmittel) nicht möglich ist. Die Haupttriebkkräfte für die Stabilisierung sind die Ligandenfeldstabilisierungsenergie und die Zahl der Valenzelektronen des Zentralatoms. Übergangsmetalle bilden deshalb sehr häufig Komplexe, da ihre äußerste Schale, in der sich die Valenzelektronen aufhalten, eine d-Schale ist. Eine weitere Besonderheit der Übergangsmetalle ist, daß sie in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen können.

Die Ligandenfeldtheorie beschreibt die Einwirkungen von Liganden auf die fünf normalerweise entarteten (d.h. auf dem gleichen Energieniveau befindlichen) d-Orbitale. Je nachdem aus welchen Richtungen sich die Liganden dem Zentralatom nähern, kommt es zu verschiedenen energetischen Aufspaltungen der d-Orbitale. Die Anzahl der vom Zentralteilchen chemisch gebundenen Liganden wird als Koordinationszahl (KZ) bezeichnet.

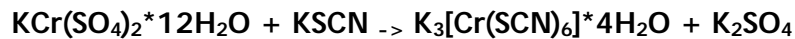
Die häufigsten Koordinationszahlen sind 6 und 4.

Bei der KZ 6 ist meist die Bildung von oktaedrischen Komplexen zu beobachten. Nähern sich 6 Liganden entlang den Koordinatenachsen, kommt es zu Wechselwirkungen mit den d-Orbitalen des Zentralatoms, und die auf den Achsen liegenden Orbitale (d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$) werden wegen der Abstoßungskräfte energetisch angehoben, Die drei anderen (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) müssen dann auf ein entsprechend niedrigeres Energieniveau abgesenkt werden, damit die Gesamtaufspaltungsenergie Null ist. Die Energiedifferenz zwischen den beiden oberen und den drei unteren d-Niveaus bezeichnet man als Ligandenfeldaufspaltung Δ .

Liegt die KZ 4 vor, können sich zwei verschiedene Komplexe bilden: entweder ein tetraedrischer oder ein quadratisch planarer. Beim tetraedrischen Komplex ist die Aufspaltung der des Oktaeders genau entgegengesetzt; die auf den Achsen liegenden Orbitale werden energetisch abgesenkt und die zwischen den Achsen liegenden auf ein höheres Energieniveau angehoben.

Versuchsaufbau und Durchführung

Man gibt 5g $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, auch Chromalaun genannt, mit 6g KSCN in ein Becherglas, und gibt so viel destilliertes Wasser hinzu bis sich alles gelöst hat.



Dann dampft man so lange ein, bis alles beim Erkalten zu einer festen rötlichen Kristallmasse erstarrt, welche man dann mit absolutem Ethanol extrahiert. Dabei löst sich das $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$ sehr gut, während K_2SO_4 zurückbleibt. Nun filtriert man das K_2SO_4 ab und man hat eine $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$ -Ethanol-Lösung. Daraufhin filtriert man das $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$ noch einmal, und kristallisiert noch zweimal um, was allerdings zu Ausbeuteeinbußen geführt hat, um ein sauberes Präparat zu erhalten.

Ausbeute

$$m(\text{KCr}(\text{SO}_4)_2) = 5\text{g} \equiv 0,010012\text{mol}$$

$$m(\text{KSCN}) = 6\text{g} \equiv 0,010292\text{mol}$$

$$n(\text{theor.}) = 0,010012\text{mol} \equiv 5,90509\text{g}$$

$$m(\text{exp.}) = 4,5\text{g}$$

$$\text{Ausbeute} = 4,5\text{g}/5,9\text{g} * 100\% = 76,21\%$$

Die Ausbeute wurde verringert durch häufiges Umkristallisieren, und beim Erhitzen wurde leider etwas der eingeeengten Lösung aus dem Becherglas katapultiert, und konnte nicht mehr verwendet werden. Allerdings wären das vermutlich nicht mehr als 0,5g Substanz gewesen, die beim Herausspritzen verloren gegangen ist, was aber immerhin eine Ausbeute von 84,75% ergeben würde.

Eigenschaften von $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$

Beim Präparat $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$ handelt es sich um ein violetteres, kristallines Salz. Es ist nicht hygroskopisch und gibt erst ab Temperaturen von 110°C das Kristallwasser ab. Beim durchscheinenden Licht soll das $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$ robinrot aussehen, was allerdings nicht festzustellen ist.

Toxikologie

KSCN: R-32-20/21/22; S-13

- R32: Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase
- R20/21/22: Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut
- S13: Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten

Literatur

- Georg Brauer: Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie, Band 1
Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1975, 3.Auflage, S.1515
- Holleman/Wiberg: Lehrbuch der anorganischen Chemie
Walter de Gruyter, Berlin/New York, 1995, 101.Auflage, S.1240ff
- Riedel, Anorganische Chemie, de Gruyter, 3.Auflage, S.658 ff.