

ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE

$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Natriumpentacyanonitrosylferrat

1. Übergangsmetalle

Alle Elemente der Nebengruppen werden als Übergangsmetalle bezeichnet. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass ausser den s- und p-Orbitalen der Hauptgruppen auch noch d-Orbitale von Elektronen besetzt werden. Es gibt fünf d-Orbitale (xy, xz, yz, x^2-y^2 , z^2), die jeweils mit zwei Elektronen aufgefüllt werden können. Es haben also insgesamt zehn Elektronen Platz. Dementsprechend gibt es zehn Nebengruppen.

Alle Übergangsmetalle bilden leicht Komplexe, da sie das Bestreben haben Edelgaskonfiguration anzunehmen, was in der vierten Periode dem Krypton entspricht und somit 18 Valenzelektronen.

Beim Eisen(II)ion fehlen beispielsweise 12 Elektronen um Edelgaskonfiguration zu erreichen. Dies wird zum Beispiel durch sechs Cyanid-Liganden erreicht, die jeweils zwei Elektronen liefern. Werden zum Ladungsausgleich vier Kaliumionen gebunden, heißt die Verbindung gelbes Blutlaugensalz. Es existiert auch ein rotes Blutlaugensalz, dessen einziger Unterschied die Wertigkeit des Eisens ist. Hier ist ein Fe(III)-Ion gebunden. Diesem Komplex fehlt trotz Liganden noch ein Elektron zur Edelgasschale, es wirkt im Körper deshalb sehr giftig.

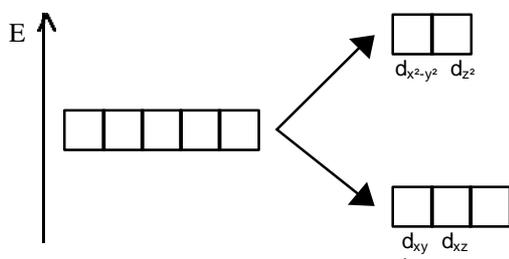
2. Komplexe

Allgemein bezeichnet man unter diesem Begriff Verbindungen, die ein Zentralatom besitzen, an das mehrere Liganden gebunden sind. Man kann die einzelnen Atome in einem Komplex nicht mehr qualitativ nachweisen. Zum Beispiel verlaufen Eisen- und Cyanidnachweise mit $\text{Fe}(\text{CN})_6^{n+}$ ($n = 2,3$) alle negativ. Es gibt verschiedene Möglichkeiten die Liganden an das Zentralatom zu binden. Durch die Ligandenfeldtheorie können verschiedene Bindungszustände beschrieben werden.

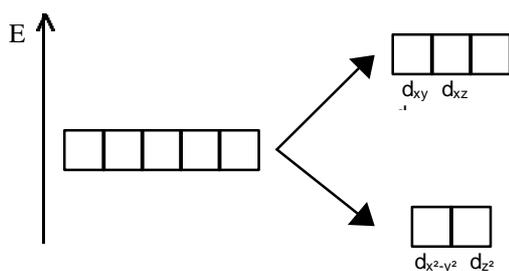
3. Ligandenfeldtheorie

Im ungebundenen Zustand besitzt das Zentralatom fünf d-Orbitale in jeweils gleichem Energiezustand („entartet“). Die Liganden können nun, je nachdem, ob sie schwache oder starke Liganden sind, diese Orbitale mehr oder weniger weit aufspalten. Die Aufspaltung hängt außerdem vom räumlichen Bau des Komplexes ab, also ob die Liganden zum Beispiel oktaedrisch oder tetraedrisch gebunden sind.

Oktaedrische Komplexe:



Tetraedrische Komplexe:



Starke Liganden, wie CN^- oder NO_2^- spalten die Orbitalgruppen weit auf, schwache Liganden, wie F^- , Cl^- , Br^- , I^- oder N_3^- nur schwach. Auch H_2O ist ein schwacher bis mittlerer Ligand.

Liegen die beiden Orbitalgruppen energetisch noch relativ nah beieinander, so werden die d-Elektronen nach der Hundschen Regel zuerst einzeln in die Orbitale eingefüllt. D.h. die unteren Orbitale zuerst, dann die oberen Orbitale und dann erst zur Elektronenpaarung. Solch einen Komplex nennt man high-

spin-Komplex. Diese Verbindungen sind paramagnetisch, da viele ungepaarte Elektronen vorliegen.

Ist jedoch die Aufspaltung so groß, dass die Spinpaarungsenergie kleiner ist als die Energiedifferenz der Orbitalgruppen, so werden erst die energetisch günstigeren Orbitale vollständig aufgefüllt und dann erst die energetisch ungünstigeren.

Als Beispiel sei hier ein Atom mit d^6 -Konfiguration dargestellt



4. Darstellung

10 g gelbes Blutlaugensalz $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ werden in 15 ml Wasser unter Erwärmen gelöst und 16 ml konz. Salpetersäure HNO_3 unter Rühren hinzugefügt. Die Lösung färbt sich braun. Es wird nun so lange bei mäßiger Temperatur weitergerührt, bis sich eine Eisensulfatlösung $FeSO_4$ nicht mehr blau sondern dunkelgrün färbt. Diese Lösung läßt man zwei Tage stehen. Danach wird mit Natriumcarbonat Na_2CO_3 neutralisiert, bis zum Sieden erhitzt und filtriert. Die Lösung wird dann schnell eingeeengt und mit gleichen Volumina Alkohol EtOH versetzt, wobei sich das gebildete KNO_3 absetzt. Die Lösung wird wiederum filtriert und anschließend eingeeengt. Aus dieser Lösung entstehen die Kristalle von $Na_2[Fe(CN)_5NO]$. Diese werden mit kaltem Wasser ausgewaschen. Engt man die Lösung weiter ein, so entstehen weitere Kristalle.



theoretische Ausbeute:

$$M(\text{gelb. Blutlaugens.}) = 422 \text{ g/mol}; \quad n = 10/422 \text{ mol} = 0,0237 \text{ mol}$$

$$M(Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O) = 298 \text{ g/mol}; \quad m = 0,0237 \text{ mol} \cdot 298 \text{ g/mol} = 7,06 \text{ g}$$

tatsächliche Ausbeute: 4,9 g

$$\text{Ausbeute} = \frac{m_{\text{praktisch}}}{m_{\text{theoretisch}}} \cdot 100 \% = \frac{4,9 \text{ g}}{7,06 \text{ g}} \cdot 100 \% = 69,4 \%$$

5. Toxikologie

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

HNO_3 ätzend
brandfördernd

6. Literatur

Gmelin, Band Fe [B], Seite 900f

Brauer, Band , Seite

Holleman-Wiber, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Auflage 91-100, Seite 968-983