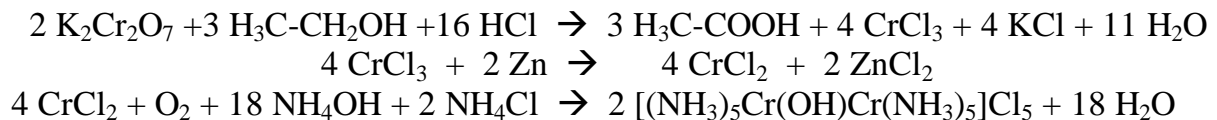


# Protokoll

## - Darstellung von Rhodochromchlorid –

### Stöchiometrische Reaktionsgleichung:



### Theorie:

Bei der darzustellenden Verbindung handelt es sich um einen Übergangsmetallkomplex.

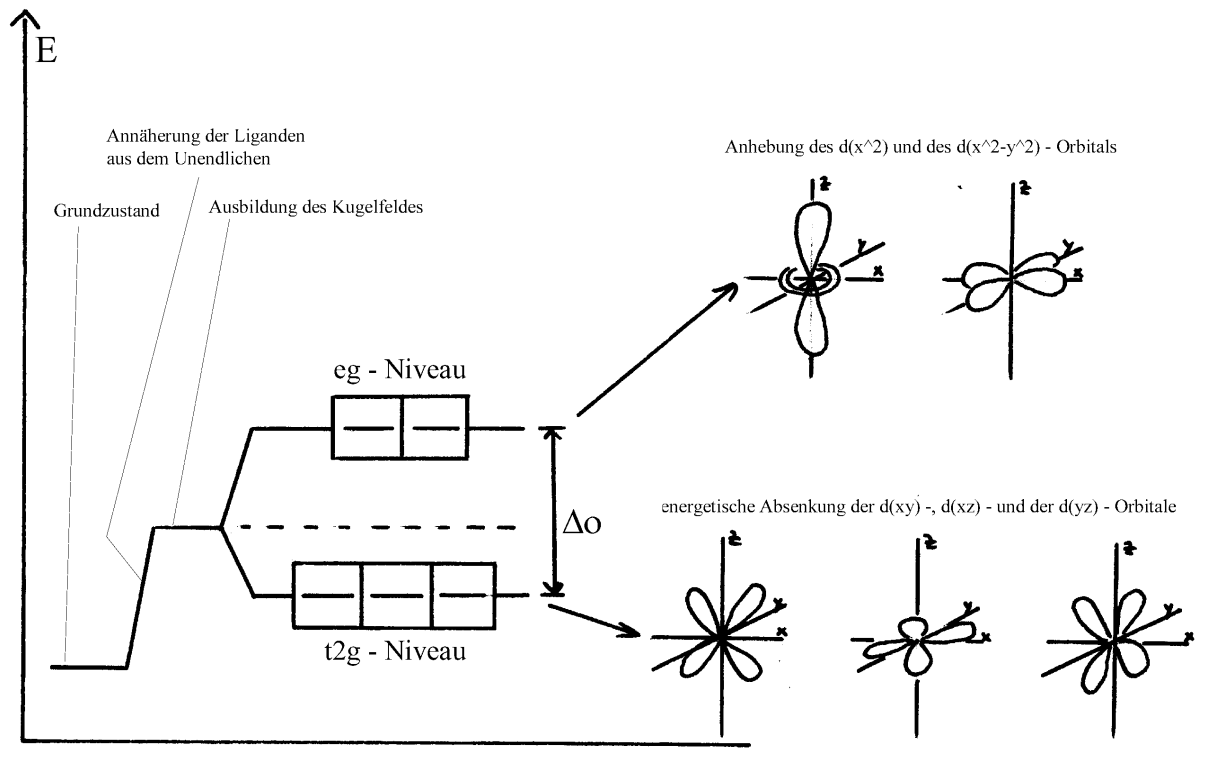
Komplexe bestehen aus einem oder mehreren Zentralatomen (bei sogenannten „mehrkernigen“ Komplexen) und einer gewissen Anzahl an Liganden, die je nach Art des Komplexes variieren kann.

Da der hier behandelte Komplex im wesentlichen aus verknüpften Oktaedern besteht wird hier die energetische Aufspaltung der Orbitale eines Zentralatoms im oktaedrischen Ligandenfeld behandelt (andere Möglichkeiten wären z.B. Aufspaltung im tetraedrischen Feld, etc.).

Um eine solche Aufspaltung zu beschreiben bedient man sich in erster Näherung der Kristallfeldtheorie.

Hier geht man davon aus, dass in einem unendlich grossen Raum zunächst nur das Zentralatom vorliegt. Nun werden aus unendlich grosser Entfernung Liganden herangeführt, die ab einer bestimmten Distanz anfangen mit dem Zentralatom in Form von Abstossung (Coulombkräfte) zu wechselwirken. Dem gesamten System wird bei weiterer Annäherung also Energie zugeführt (Arbeit wird gegen die abstossenden Kräfte geleistet), es wird energetisch angehoben. Hierbei kommt es zu der Ausbildung eines Kugelfeldes in dem jeder Ligand noch denselben Abstand vom Zentralatom hat. Dessen Orbitale, die d - Orbitale, sind noch alle energetisch gleich, also vollständig entartet.

Im weiteren wird nun die Lage des jeweiligen wechselwirkenden Orbitals im Raum berücksichtigt. Dabei wird die vollständige Entartung der d-Orbitale aufgehoben. Die Annäherung von 6 Liganden für einen Oktaeder hat zur Folge, dass die Liganden genau auf den Achsen eines dreidimensionalen Koordinatensystems liegen. Es kommt also zu einer starken Abstossung mit dem  $d^{z^2}$  und dem  $d^{x^2-y^2}$  - Orbital, deren Orbitalhanteln genau in Richtung der Koordinatenachsen schauen. Die drei anderen d - Orbitale, das  $d^{xy}$  -,  $d^{yz}$  - und



das  $d^{xz}$  - Orbital liegen genau zwischen den Koordinatenachsen und werden dadurch energetisch begünstigt. Das Gesamtsystem bleibt energetisch gleich. Das führt dazu, dass die  $d^{z^2}$  und  $d^{x^2-y^2}$  - Orbitale in ihrer Energie angehoben werden und die  $d^{xy}$  -,  $d^{yz}$  - und  $d^{xz}$  - Orbitale energetisch abgesenkt werden, die Orbitale spalten in ihrer Energie auf.

Das Energieniveau mit zweifacher Entartung ( $d^{z^2}$  /  $d^{x^2-y^2}$ ) wird als  $e_g$  - Niveau, das mit dreifacher Entartung ( $d^{xy}$  /  $d^{yz}$  /  $d^{xz}$ ) als  $t_{2g}$  - Niveau bezeichnet.

Die Energiedifferenz  $\Delta_o$  ist die oktaedrische Kristallfeldstabilisierungsenergie. Das  $e_g$  - Niveau ist dann gerade um  $\frac{3}{5} \Delta_o$  angehoben, das  $t_{2g}$  - Niveau um  $\frac{2}{5} \Delta_o$  abgesenkt (Energieerhaltungssatz muss auch hier gelten).

Die individuellen Eigenschaften eines Komplexes sind, allgemein betrachtet, von der Kristallfeldstabilisierungsenergie  $\Delta_o$  und der Spinpaarungsenergie  $E_p$  abhängig. Es gilt folgender Zusammenhang:

$E_p < \Delta_o$	starkes Kristallfeld
$E_p > \Delta_o$	schwaches Kristallfeld

Genauer betrachtet spielt  $\Delta_o$  für  $d^1$ ,  $d^2$  und  $d^3$  - Komplexe natürlich keine Rolle, da hier nur das  $t_{2g}$  - Niveau besetzt ist.

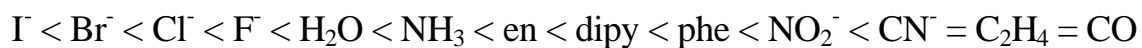
Die Stärke des Kristallfeldes beeinflusst den Komplex dahingehend, ob ein high- oder ein low-spin Komplex vorliegt. In einem starken Feld wird es eher zu einer spin-Paarung kommen als zu Besetzung des nächsthöheren Energieniveaus da  $E_p < \Delta_o$ , es liegen also eine maximale Anzahl an gepaarten spins und minimale Anzahl an ungepaarten spins vor. Der Gesamtspin des Systems ist von den ungepaarten spins abhängig, da der spin der gepaarten sich gegenseitig aufhebt, das System ist hier also low-spin.

Der umgekehrte Fall bei  $E_p > \Delta_o$ , also schwachem Feld, bedeutet, dass besonders viele ungepaarte spins vorliegen, das System ist also high-spin.

Die Stärke des Kristallfeldes lässt sich spektroskopisch bestimmen, da die Anhebung eines  $e^-$  vom  $t_{2g}$  – Niveau auf das  $e_g$  – Niveau eine Energie benötigt, die im Bereich des sichtbaren Wellenspektrums liegt:

$$\Delta_o \sim h \cdot \nu$$

Man kann also UV – Spektroskopie betreiben. Aufgrund solcher Messungen wurde die „spektrochemische Reihe“ aufgestellt, in der Liganden nach zunehmender Kristallfeldstärke geordnet sind:

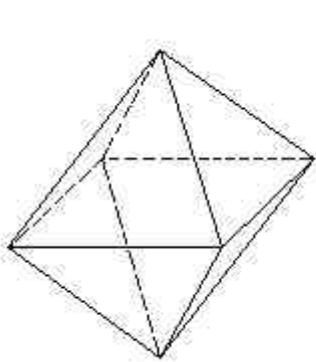


Der perfekte Oktaeder als symmetrische Ligandenanordnung, der hier die ganze Zeit über behandelt wurde gilt allerdings nicht für alle Komplexe. Das besagt schon das Postulat von Jahn und Teller:

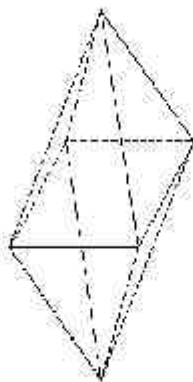
Jedes nichtlineare molekulare System, das sich in einem elektronisch entarteten Zustand befindetet, ist instabil. Ihm wird eine Verzerrung widerfahren die seine Symmetrie erniedrigt und den entarteten Zustand aufspaltet.

Eine derartige Verzerrung lässt anhand folgender Argumentation verstehen:

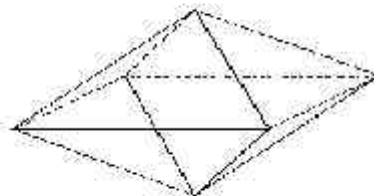
In einem Zustand, in dem im  $e_g$  – Niveau das  $x^2-y^2$  zweifach und das  $z^2$  einfach besetzt sind werden in der  $xy$  – Ebene negative Ladungen oder Enden von Dipolen stärker gegen die elektrostatische Anziehung durch das Zentralatom abgeschirmt als entlang der  $z$  – Achse. Die Liganden entlang der  $z$  – Achse werden also etwas stärker angezogen als die in der  $xy$  – Ebene, der Oktaeder wird verzerrt. Bei einer zweifachen Besetzung des  $z^2$  und einer einfachen Besetzung des  $x^2-y^2$  ist die Anziehung aus denselben Gründen für die Liganden in der  $xy$  – Ebene stärker, der Oktaeder wird ebenfalls verzerrt:



$d^3/d^5$  highspin  
 $d^5/d^{10}$  lowspin



$d^1_{(x^2-y^2)}$   
 $d^2_{z^2}$



$d^2_{(x^2-y^2)}$   
 $d^1_{z^2}$

Für die Existenz eines perfekten Oktaeders müssen also beide Niveaus vollständig entartet sein. Das ist nur für  $d^3/d^5$  – highspin – und  $d^5/d^{10}$  – lowspin – Komplexe der Fall.

Eine Erweiterung der Kristallfeldtheorie findet man in der Ligandenfeldtheorie. Hier werden die Liganden nicht mehr als (negative) Punktladungen aufgefasst, sondern zusätzlich noch Wechselwirkungen mit den Molekülorbitalen der Liganden berücksichtigt.

### **Ansatz:**

6,00 g	$K_2Cr_2O_7$	Kaliumdichromat
20 mL	$HCl_{(aq)}$	konz. Salzsäure
7,5 mL	$H_3C-CH_2OH$	Ethanol
~20 g	Zn	Zink
50,0 g	$NH_4Cl$	Ammoniumchlorid
75 mL	$NH_4OH$	konz. Ammoniak

### **Apparatur:**

3 400mL-Erlenmeyerkolben

### **Durchführung:**

6,00g  $K_2Cr_2O_7$  werden in 20 mL konz. Salzsäure gelöst und mit 7,5 mL  $H_3C-CH_2OH$  zu  $Cr^{3+}$  reduziert. Die grüne Lösung wird unter  $50^\circ C$  mit einem Überschuss an Zn (~20g ) weiter zu  $Cr^{2+}$  reduziert. Die entstandene blaue Lösung wird in eine Suspension aus 50,0 g  $NH_4Cl$  in 75 mL  $NH_4OH$  eingerührt wobei mit einem Eisbad gut gekühlt wird.

Man giesst von ungelöstem  $NH_4Cl$  ab und oxidiert die Lösung möglichst schnell durch Schütteln an der Luft. Die Farbe wechselt ins rötliche und es fällt ein Niederschlag aus.

Er wird abfiltriert und mit einer Lösung aus 2 Teilen Wasser und 1 Teil konz. Salzsäure gewaschen, dann nochmals mit kaltem Wasser.

Anschliessend wird der Niederschlag durch lösen in kaltem Wasser und einbringen in eine kalte Lösung aus 2 Teilen konz. Salzsäure und 1 Teil Wasser umgefällt und abfiltriert.

Dann wird er nochmals mit halbverdünnter Salzsäure und anschliessend mit Ethanol gewaschen und an der Luft im Dunkeln getrocknet.

Auf die Art lässt sich ein karmesinrotes Pulver darstellen.

### Ausbeute:

$$\begin{aligned}n_{\text{theo}} &= 6\text{g} / 294,182 \text{ g/mol} \\ &= 20,4 \text{ mmol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}m_{\text{theo}} &= 20,4 \text{ mmol} * 468,568 \text{ g/mol} \\ &= 9,56 \text{ g}\end{aligned}$$

$$m_{\text{prak}} = \text{ , } \text{ g}$$

$$\begin{aligned}n_{\text{prak}} &= \text{ , } \text{ g} / 468,568 \text{ g/mol} \\ &= \text{ , } \text{ mmol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}W_{\text{prak}} &= \text{ , } \text{ mmol} * 100\% / 20,4 \text{ mmol} \\ &= \text{ , } \text{ \%}\end{aligned}$$

### Fehlerdiskussion:

Die geringe Ausbeute lässt sich durch unvollständige Reduktion des  $\text{Cr}^{3+}$  zu  $\text{Cr}^{2+}$  erklären, da das  $\text{Cr}^{3+}$  während der Reaktion als Hydroxid ausfällt und somit für die Bildung des Rhodochromchlorides keine Rolle mehr spielt.

Bei der Oxidation mit Luftsauerstoff mag ebenfalls die Dauer der Prozedur nicht lange genug gewesen sein, was zu einer verminderten Bildung des Produktes geführt hat. Um die Verunreinigung durch  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  zu entfernen musste dann besonders ausgiebig mit Säure gewaschen werden, auch hierbei ging Produkt verloren.

### Literatur:

#### **Brauer**

Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie, Bd. III, S. 1503-4

#### **J. Prakt. Chem.**

25, 328 (1882), S. M. Jörgensen

#### **Z. Anorg. Allgem. Chem.**

232, 257 (1937), K. A. Jensen

#### **J. Amer. Chem. Soc.**

78 2683 (1956), W. K. Wilmarth, H. Graff, S. T. Gustin

## Laborsicherheit:

### K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Kaliumdichromat ):

- R 49 Kann Krebs erzeugen beim Einatmen.
- R 46 Kann vererbare Schäden verursachen.
- R 21 Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut.
- R 25 Giftig beim Verschlucken.
- R 26 Sehr giftig beim Einatmen.
- R 37/38 Reizt die Atmungsorgane und die Haut.
- R 41 Gefahr ernster Augenschäden.
- R 43 Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich.
- R 50/53 Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
  
- S 53 Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.
- S 45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich Etikett vorzeigen).
- S 60 Dieser Stoff und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen.
- S 61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen / Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.

### HCl<sub>(aq)</sub> (konz. Salzsäure ):

- R 34 Verursacht Verätzungen.
- R 37 Reizt die Atmungsorgane.
  
- 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 Etikett vorzeigen).

H<sub>3</sub>C-CH<sub>2</sub>OH (Ethanol):

- R 11 Leichtentzündlich.  
S 7 Behälter dicht geschlossen halten.  
S 16 Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen.

Zn (Zink):

- R 10 Entzündlich.  
R 15 Reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.  
S 7/8 Behälter trocken und dicht geschlossen halten.  
S 43 Zum Löschen Sand verwenden

NH<sub>4</sub>Cl (Ammoniumchlorid):

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

NH<sub>4</sub>OH (konz. Ammoniak):

- R 34 Verursacht Verätzungen.  
R 50 Sehr giftig für Wasserorganismen.  
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 Etikett vorzeigen).  
S 61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen / Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.