

Präparat: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$

Name: Ondrej Burkacky

Theorie

Ligandenfeldtheorie

Ist ein Verfahren der Quantenchemie, das vor allem zur theoretischen Untersuchung von Koordinationsverbindungen, insbesondere von Übergangsmetallkomplexen, herangezogen wird. Solche Verbindungen sind aus einem Zentralatom oder -ion und einer bestimmten Anzahl (Koordinationszahl) von Liganden aufgebaut. Aufbauend auf Arbeiten von W. Kossel und Magnus, die Koordinationsverbindungen mit Hilfe eines ionischen Modells – Zentralion und Liganden werden als starre Kugeln mit einem definierten Radius betrachtet – beschrieben, sowie auf Arbeiten von Bethe, Kramers und Van Vleck haben Ilse und Hartmann die systematische Entwicklung und Anwendung der Ligandenfeldtheorie betrieben. Seit der zweiten Hälfte der fünfziger Jahre bildet sie einen festen Bestandteil der Chemie der Koordinationsverbindungen. Sie geht von dem freien Zentralion aus und betrachtet die Änderungen und Aufspaltungen, die sich bei der Ausbildung chemischer Bindungen zwischen Zentralion und Liganden ergeben.

Mit Hilfe der Ligandenfeldtheorie lassen sich vor allem die optischen und Eigenschaften von Koordinationsverbindungen der Übergangsmetallatome in befriedigender Näherung beschreiben.

Diese bilden zahlreiche Komplexe, die sich vor allem durch ihre Struktur unterscheiden, wobei die KZ 6 und die KZ 4 am häufigsten auftreten. Die Abbildung auf der nächsten Seite stellt einige Strukturen mit Beispielen dar.

Im Gegensatz zu den Elementen, die keine d-Elektronen besitzen (also zweite und dritte Periode) und bei denen die günstigste Konfiguration der sogenannten Oktettregel entspricht, gilt bei den Übergangsmetallen 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. Um dieses zu erreichen sind 18 Elektronen nötig, die einerseits durch die Elektronen des Übergangsmetalls selber und zusätzlich durch die Elektronenpaare des Donors also des Liganden aufgebracht werden.

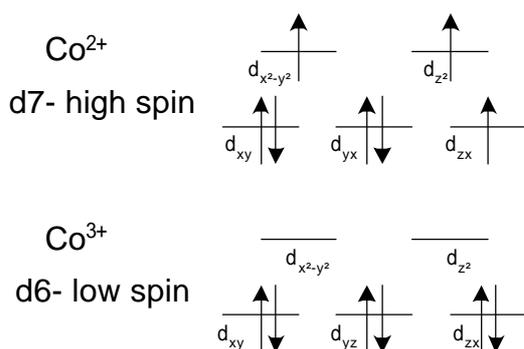
Jedoch sind nicht alle d-Niveaus energetisch gleich. Die Ligandenfeldtheorie besagt, daß die Elektronen in den d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$ Orbitalen sich auf einem anderem Energieniveau befinden als die übrigen in den d_x , d_y und d_z -Orbitalen. So liegen die letzteren beim oktaedrischen Komplex energetisch niedriger, beim tetraedrischen Komplex hingegen energetisch höher.

Die Aufspaltung der d-Orbitalenergien ermöglicht weiterhin das Auftreten von sogenannten high-spin und low-spin Komplexen. Diese unterscheiden sich durch die Anzahl der ungepaarten Elektronen voneinander. In high-spin Komplexen ist die Aufspaltung zwischen den beiden Energieniveaus niedrig, so daß auch die angehobenen Orbitale mit (ungepaarten) Elektronen aufgefüllt werden.

Bei den low-spin Komplexen ist es genau umgekehrt. Hier werden bevorzugt die unteren Orbitale aufgefüllt, die Aufspaltungsenergie ist größer als die Spinpaarungsenergie und somit werden die angehobenen Energieniveaus zuletzt besetzt .

Ob ein high- oder low-spin Komplex vorliegt hängt letztendlich stark von der Natur des Zentralions und des Liganden ab. So bildet zum Beispiel Eisen mit Cyanid den low-spin Komplex $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ und mit Wasser den high-spin Komplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Typ	Komplexe Strukturen	Beispiele
ML ₂	linear	MCl ₂ ⁻ (M = Cu, Ag, Au), M(CN) ₂ ⁻ /M(P ^t Bu ₃) ₂ ⁺ (M = Ag, Au), Ag(NH ₃) ₂ ⁺ , Ag(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻ , HgCl ₂ , Hg ₂ Cl ₂ , M[N(SiMe ₃) ₂] ₂ (M = Co, Cd)
ML ₃	trigonal-planar	Cu(SPMe ₃) ₃ ⁺ , Ag(PR ₃) ₂ I, Au(PPh ₃) ₂ Cl, HgI ₂ , M(PPh ₃) ₃ (M = Pd, Pt), M[N(SiMe ₃) ₂] ₃ (M = Ti, V, Cr, Fe)
ML ₄	tetraedrisch	TiCl ₄ , VCl ₄ ⁻ , MnCl ₄ ²⁻ , FeCl ₄ ^{1-/2-} , CoCl ₄ ²⁻ , CuBr ₄ ²⁻ , ZnCl ₄ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻ , MoO ₄ ²⁻ , FeO ₄ ²⁻ , OsO ₄ , VOCl ₃ , CrO ₂ Cl ₂ , OsO ₃ N ⁻ , Cu(CN) ₄ ³⁻ , Zn(CN) ₄ ²⁻ , M(PR ₃) ₄ (M = Ni, Pd, Pt, Cu ⁺), Ni(CO) ₄ , NiCl ₂ (PPh ₃) ₂
	quadratisch-planar	MCl ₄ ²⁻ /M(NH ₃) ₄ ²⁺ (M = Pd, Pt), CuCl ₄ ²⁻ , AgF ₄ ⁻ , AuBr ₄ ⁻ , Co(CN) ₄ ²⁻ , Co(SR) ₄ ⁻ , M(CN) ₄ ²⁻ (M = Ni, Pd, Pt), NiCl ₂ (PMe ₃) ₂ , RhCl ₂ (PR ₃) ₂
ML ₅	trigonal-bipyramidal	VCl ₅ ⁻ , Fe(N ₃) ₅ ²⁻ , CuX ₅ ³⁻ (X = Cl, Br), CdCl ₅ ³⁻ , HgCl ₅ ³⁻ , Ni(CN) ₅ ³⁻ , Mn(CO) ₅ ⁻ , Fe(CO) ₅ , M(PF ₃) ₅ (M = Fe, Ru, Os), Co(CNMe) ₅ ⁺
	quadratisch-pyramidal	Nb(NMe ₂) ₅ , CrPh ₅ ²⁻ , MnCl ₅ ²⁻ , Fe(CNBU) ₅ , Co(CNPh) ₅ ⁺ , Co(CN) ₅ ²⁻ , Ni(OAsMe ₃) ₅ ²⁺ , Ni(CN) ₅ ³⁻ , Pt(ECl ₃) ₅ ³⁻ (E = Ge, Sn)
ML ₆	oktaedrisch (= trigonal-antiprismatisch)	Ti(H ₂ O) ₆ ³⁺ , ZrCl ₆ ²⁻ , V(H ₂ O) ₆ ²⁺ , M(CO) ₆ ⁻ (M = V, Nb, Ta), Cr(NH ₃) ₆ ³⁺ , MoCl ₆ ³⁻ , ML ₆ (M = Cr, Mo, W; L = CO, PF ₃), Cr(CN) ₆ ³⁻ , Mn(H ₂ O) ₆ ²⁺ , ReCl ₆ ²⁻ , Re(CN) ₆ ⁵⁻ , Fe(H ₂ O) ₆ ²⁺ , FeCl ₆ ³⁻ , Fe(CN) ₆ ⁴⁻ , Ru(NH ₃) ₆ ²⁺ , Co(NH ₃) ₆ ²⁺ , CoF ₆ ³⁻ , Co(CN) ₆ ³⁻ , Rh(H ₂ O) ₆ ³⁺ , IrCl ₆ ³⁻ , Ni(NH ₃) ₆ ²⁺ , NiF ₆ ²⁻ , Cu(NH ₃) ₆ ²⁺ , Zn(NH ₃) ₆ ²⁺
	trigonal-prismatisch	keine Beispiele mit einzähnigen Liganden; M(S-CR=CR-S) ₃ (M = Mo, Re und R = H, CF ₃ ; M = V und R = Ph), Cd(acac) ₃ ⁻
ML ₇	pentagonal-bipyramidal	ZrF ₇ ³⁻ , LnF ₇ ³⁻ (Ln = Ce, Pr, Nd, Tb), ReOF ₆ ⁻ , V(CN) ₇ ⁴⁻ , V(CN) ₆ (NO) ⁴⁻ , Mo(CN) ₇ ⁴⁻ , Re(CN) ₇ ⁴⁻ , UO ₂ F ₅ ³⁻ , UO ₂ (H ₂ O) ₅ ²⁺



d-Orbitalaufspaltung
bei Cobalt

[Co^(III)(NH₃)₅Br]Br₂

Charakteristisch für Cobalt sind oktaedrische diamagnetische Co(III)-Komplexe mit der low-spin Konfiguration und tetraedrische oder oktaedrische high-spin Co(II)-Komplexe. Normalerweise ist Co(II) gegenüber Co(III) stabiler, da dieses ein relativ hohes Potential von 1,84 V besitzt. Somit könnte Co(II) zum Beispiel nicht durch H₂O₂ zu Co(III) oxidiert werden. Dieses kann jedoch durch Bildung von Komplexen erfolgen. Wird nämlich Co³⁺ aufgrund von Komplexbildung aus dem Gleichgewicht entfernt, ergibt sich gemäß der entsprechenden Nernst'schen Gleichung:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{Co^{3+}}}{c_{Co^{2+}}}$$

daß die Konzentration von Co³⁺ sehr niedrig ist und damit der ganze ‚ln-Ausdruck‘ negativ wird, was bewirkt, daß das Standardpotential E₀ abgesenkt wird und somit Co²⁺ zum Beispiel durch H₂O₂ zu Co³⁺ oxidiert werden kann.

Herstellung

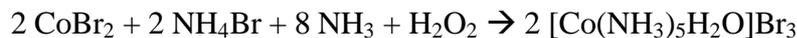
Zunächst wird aus CoCl₂·6 H₂O und NaHCO₃ CoCO₃ hergestellt, indem man 6g CoCl₂·6 H₂O mit einem Überschuß an NaHCO₃ in einer wäßrigen Lösung vermischt und den gebildeten Niederschlag abfiltriert. Daraufhin wird das CoCO₃ vorsichtig mit 7,7 ml 42%iger HBr versetzt. Folgende Reaktion sollte dann ablaufen:



Um die ungelösten Oxide zu entfernen wird abfiltriert und die Lösung anschließend mit 10 g NH₄Br versetzt.

Daraufhin werden 50 ml konz. Ammoniak zugegeben. Es bildet sich ein rosafarbener Niederschlag, der sich aber unter langsamer Zugabe von 9 ml 30%igem H₂O₂ auflöst. Es entsteht eine dunkelrote Lösung.

Folgende Reaktion ist dabei abgelaufen:



Um den restlichen Ammoniak zu vertreiben wird in die Lösung über mindestens zwei Stunden Stickstoff eingeleitet.

Nun fügt man solange konzentrierte HBr zu, bis sich der rosafarbene Niederschlag nicht mehr auflöst (Neutralisation). Daraufhin gibt man noch 11 ml konz. HBr im Überschuß zu und erhitzt auf dem Wasserbad für mindestens vier Stunden. Dabei wird das Wasser gemäß $[Co(NH_3)_5H_2O]Br_3 \rightarrow [Co(NH_3)_5Br]Br_2 + H_2O$ vertrieben.

Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Nachdem die Substanz im Trockenschrank getrocknet worden ist, besitzt sie eine lavendelne Farbe.

Chemischer Steckbrief von Cobalt

27 - Co - Cobalt

Atomic Weight: 58,9332 g/mol

Oxidation States: 2, 3

Boiling Point: 3143 K

Melting Point: 1768 K

Density: 8,90 g/cm³

Electron Configuration: [Ar]3d⁷4s²

Acid/Base Properties: Amphoteric

Crystal Structure: Hexagonal

Electronegativity: 1,88

Heat of Vaporization: 373,3 kJ/mol

Heat of Fusion: 16,19 kJ/mol

Electrical Conductivity: 17,9 10⁶ omg⁻¹cm⁻¹

Thermal Conductivity: 100 Wm⁻¹K⁻¹ (at 300 K)

Specific Heat Capacity: 0,421 Jg⁻¹K⁻¹ (at 300 K)

First Ionization Potential: 7,86

Atomic Volume: 6,70 cm³/mol

Atomic Radius: 1,25 Å

Covalent Radius: 1,16 Å

Synthetic: No

Mengenvorgaben

6 g CoCl₂·6 H₂O

10 g NH₄Br

50 ml konz. NH₃

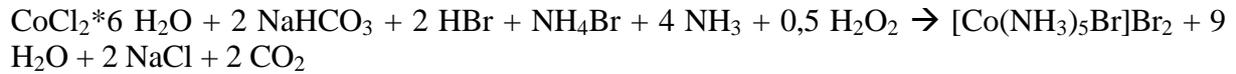
9 ml 30%iges H₂O₂

11 ml konz. HBr im

Überschuß

Ausbeute

Es wurden 6g $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ eingesetzt, dies entspricht bei $M(\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}) = 237,836 \text{ g mol}^{-1}$ 0,025 mol. Das stöchiometrische Verhältnis zum Produkt beträgt gemäß der Gesamtgleichung



1:1. Somit beträgt die theoretische Ausbeute ebenfalls 0,025 mol $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$.

Praktisch beträgt die Ausbeute 6,8 g $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$. Dies entspricht bei $M([\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2) = 383,63 \text{ g mol}^{-1}$ 0,0177 mol. Daraus ergibt sich eine Ausbeute von 71%.

Toxikologie

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

gesundheitsschädlich, sensibilisierend

Giftklasse 3 - starke Gifte

R 22-40-43

S 36/37

Gesundheitsschädlich beim Verschlucken. Irreversibler Schaden möglich. Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich.

HBr

ätzend

Giftklasse 2 – sehr starke Gifte

R 34-37

S 7/9-26-36/37/39-45

Verursacht Verätzungen. Reizt die Atmungsorgane.

NH_4Br , NaHCO_3

Kein gefährliches Produkt.

H_2O_2

Verursacht Verätzungen

Giftklasse 3 - starke Gifte

R 34

S 3-26-36/37/39-45

Literatur

Harvey Diehl, Helen Clark, H.H. Willard, Inorganic Syntheses, Seite 186

Holleman-Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, DeGruyter Verlag, 101 Auflage, Berlin; New York 1995, Seite 1205ff, 1548ff

Merck Katalog auf CD-Rom V 1.1.1, Herausgeber Merck KGaA, 64271 Darmstadt, Ausgabe 1/1999