

Protokoll

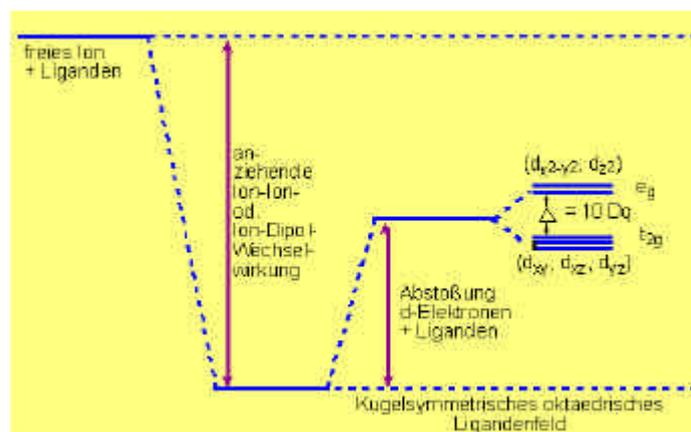
über

Versuch Nr. 9

Übergangsmetallkomplexe: $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Br}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Triethylendiaminkobalt(III)-bromid-Trihydrat

Theorie:

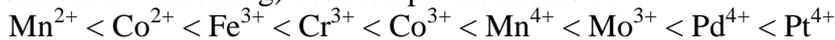
Unter Komplexbildung versteht man die Reaktion einer Lewis-Säure (Elektronenakzeptor) mit einer Lewis-Base (Elektronendonator). Hierbei bildet die Lewis-Base mit einem freien Elektronenpaar eine koordinative Bindung an der Elektronenlücke der Lewis-Säure. Typische Lewis-Säuren sind die Übergangsmetalle; sie fungieren bei der Komplexbildung als Zentren. Mehrere Lewis-Basen, sogenannte Liganden umschließen das Zentralatom und bilden dadurch den Komplex. Die Triebkraft für die Bildung eines solchen Komplexes liegt einerseits im Bestreben des Metalls oder des Ions, die Schale des nächsthöheren Edelgases zu erreichen, was in der Regel bewerkstelligt werden kann, wenn die äußerste Schale mit 18 Elektronen besetzt wird. So bildet beispielsweise das Nickelmetall mit seinen 10 Elektronen Komplexe mit vier Kohlenmonoxid-Molekülen, durch die es je zwei Elektronen erhält und dadurch die $18e^-$ -Konfiguration erhält. Andererseits kann durch elektrostatische Wechselwirkungen der Liganden mit den besetzten Orbitalen des Zentralatoms erreicht werden, daß jene einen Zustand geringerer Energie einnehmen (Ligandenfeldaufspaltung). Ein Komplex mit sechs Liganden ist normalerweise oktaedrisch koordiniert. Da die Annäherung der Liganden in Richtung der Koordinatenachsen erfolgt, wird die Energie der $d(x^2-y^2)$ - und $d(z^2)$ -Orbitale angehoben. Diese Orbitale haben ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeit ebenfalls entlang der Koordinatenachsen, so daß es durch die Abstoßung mit den Orbitalen der Liganden zu einer Energieerhöhung kommt. Um die Energieerhöhung zu kompensieren, müssen dafür die anderen Orbitale (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) entsprechend abgesenkt werden. Dies ist leicht möglich, da sie sich zwischen den Koordinatenachsen befinden. Die Entartung der 5 d-Orbitale wird somit aufgehoben.



Bei einem vierfach-koordinierten Komplexzentrum (Tetraeder) liegt der umgekehrte Fall vor: Da sich die Liganden zwischen den Koordinatenachsen nähern, werden die Orbitale d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} energetisch angehoben, die beiden anderen dafür abgesenkt.

Die Höhe der Aufspaltung im oktaedrischen Ligandenfeld wird als $10 D_q$ angegeben. Davon entfallen $3/5 = 6 D_q$ auf die Anhebung von $d(x^2-y^2)$ - und $d(z^2)$ -Orbital und $2/5 = 4 D_q$ auf die Absenkung der drei übrigen Orbitale.

Die Größe der d-Orbitalaufspaltung hängt sowohl von der Art des Metallzentrums als auch von den Liganden ab. Um diese Tatsache zu quantifizieren hat man eine spektrochemische Reihe der Metallionen und Liganden erstellt. Die Aufspaltung nimmt bei gegebenen Liganden innerhalb einer Übergangsmetallgruppe sowie mit wachsender Oxidationsstufe (größerer elektrostatischer Anziehung) des Komplexzentrums zu:



Die spektrochemische Reihe der Liganden verläuft wie folgt:



Besitzt nun das Zentralatom bzw. -Ion eines oktaedrischen Komplexes 4-7 Valenzelektronen, so sind zwei Arten der Elektronenkonfiguration möglich: Maximale Anzahl gepaarter Elektronen entspricht einem Low-Spin-Komplex, wohingegen maximale Anzahl ungepaarter Elektronen einem High-Spin-Komplex entsprechen. Welche Form vorliegt hängt davon ab, ob die Ligandenfeldspaltungsenergie die Spinpaarungsenergie überwiegt.

Beispiel: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ liegt als Low-Spin-Komplex vor, weil die Energie, die durch die Ligandenfeldaufspaltung gewonnen wird, die Energie, die zu Spinpaarung benötigt wird, überwiegt.



Lewis-Säuren und -Basen können in harte und weiche unterteilt werden. Ein Molekül oder Ion wird als hart bezeichnet, wenn es schlecht zu polarisieren ist. Gut polarisierbare Ionen oder Moleküle sind im Gegenzug weich. Die Polarisierbarkeit verhält sich direkt proportional zur Größe des Moleküls/Ions, sowie bei Anionen direkt proportional zur Ladung und bei Kationen indirekt proportional zur Ladung.

Harte Lewis-Säuren: H^+ , Mg^{2+} , Li^+ , Al^{3+} , BF_3 , PF_5

Weiche Lewis-Säuren: Cs^+ , Ag^+ , Hg^{2+}

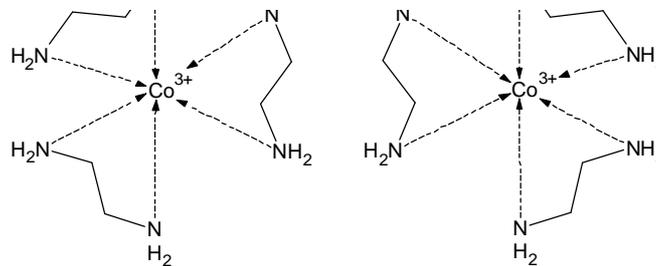
Harte Lewis-Basen: F^- , H_2O , OH^-

Weiche Lewis-Basen: Br^- , I^- , S^{2-}

Es bilden sich stabile Komplexe, wenn eine harte Lewis-Säure mit einer harten Lewis-Base reagiert. denn dann ist der elektrovalente Anteil der Bindung hoch. Ebenso bilden sich bei der Reaktion zweier weicher Partner stabile Komplexe, bei denen der kovalente Bindungsanteil groß ist.

Co^{3+} bildet sehr stabile Komplexe, weil dadurch die Elektronenkonfiguration des Kryptons erreicht wird. Nur mit Fluorid sind High-Spin-Komplexe bekannt, alle übrigen Verbindungen sind Low-Spin-Komplexe. Die Farbigkeit der Kobalt(III)-Komplexe kommt durch $d \rightarrow d$ -Elektronenübergänge zustande, die durch Lichtabsorption bei sichtbarer Wellenlänge angeregt werden.

$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{3+}$ ist oktaedrisch gebaut. (en) ist dabei ein zweizähniger Chelat-Ligand, das heißt ein Molekül (en) koordiniert mit den zwei freien Elektronenpaaren des Stickstoff zweimal an das Zentralatom.



Aufgrund dieser beiden möglichen Enantiomere zeigt $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Br}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ optische Aktivität. Bei der Darstellung soll jedoch nur das Racemat erhalten werden.

Darstellung:

Man geht von 10 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aus. Diese werden in 150 g 10% wäßriger Ethylendiaminlösung gelöst. Um Co^{2+} zu Co^{3+} zu oxidieren soll man laut Literatur mehrere Stunden Luft durch die Lösung leiten. Da dies technisch nicht möglich war, wurde mit H_2O_2 oxidiert. Anschließend wurde die braune Lösung mit Salzsäure angesäuert und bis zur Kristallisation eingedampft. Die so erhaltene Kristallmasse wurde wieder in Wasser aufgelöst und 5 g NH_4NO_3 zugegeben, wodurch $1,6\text{-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ ausfällt. Dieses Abfallprodukt wurde abfiltriert und zum Filtrat 15 g NaBr zugegeben. Es fällt reines $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Br}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ aus. Diese orange-gelben Nadelchen wurden ebenfalls abfiltriert, getrocknet und verrieben. Im verriebenen Zustand erscheinen die Kristalle eher gelblich.

Ausbeuterechnung:

10 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0,042 \text{ mol}$

0,042 mol $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Br}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 22,39 \text{ g}$ (theor. Ausbeute)

Gefunden: 0,43 g = 1,9 %

Die geringe Ausbeute ist zum einen darauf zurückzuführen, daß ein deutlich größerer Teil an Abfallprodukt als an gewünschtem Produkt entstanden ist. Zum anderen entstanden Verluste beim Abfiltrieren des Produkts, da es nicht möglich war, den Rückstand quantitativ vom Filter zu lösen.

Toxikologie:

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	R49 Kann Krebs erzeugen beim Einatmen
	R22 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
	R43 Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich
	S53 Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen
	S24 Berührung mit der Haut vermeiden
	S37 Geeignete Schutzhandschuhe tragen
$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$	R10 Entzündlich
	R21/22 Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken
	R34 Verursacht Verätzungen
	R43 Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich
	S9 Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren
	S26 Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren
	S36/37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
S45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen)	
H_2O_2	R34 Verursacht Verätzungen

	S28 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel ... (vom Hersteller anzugeben)
	S39 Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
NH ₄ NO ₃	R8 Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen
	R9 Explosionsgefahr bei Mischung mit brennbaren Stoffen
	S15 Vor Hitze schützen
	S16 Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen
	S41 Explosions- und Brandgase nicht einatmen

Literatur:

- Brauer; Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Bd. 3; Stuttgart; Ferdinand Enke Verlag; 1978; 3. Aufl.; S. 1681
- Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der anorg. Chemie; Berlin u.a.; Walter de Gruyter; 1976; 81.-90. Aufl.; S. 767ff
- Falbe J., Regitz M.; CD Römpp Chemie Lexikon; Stuttgart u.a.; Thieme; 1995; 9. Aufl.; Vers. 1.0