

## Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite [http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen\\_experimentalvortrag.html](http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html) eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite [www.chids.de](http://www.chids.de) weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

Experimentalvortrag 1 Kristine von Gudenberg

Komplexchemie unter besonderer Berücksichtigung von Kobaltkomplexen

Einleitung:

- 1. Einige Theorien zu Komplexverbindungen im geschichtlichen Verlauf zur Erklärung von Eigenschaften von Komplexen
  - 1.1. Strukturtheorie
  - 1.2. Koordinationslehre:
    - Leitfähigkeit von verschiedenen Kobaltkomplexen
  - 1.3. Valence-Bond-Theorie der koordinativen Bindung:
    - Para-Diamagnetismus
  - 1.4. Ligandenfeldtheorie:
    - Farbigkeit von verschiedenen Kobaltkomplexen
- 2. Einige Eigenschaften von Kobaltkomplexen:
  - 2.1. Stabilität von  $Co^{2+}$  und  $Co^{3+}$  Komplexen
  - 2.2. Optische Isomerie

Literaturverzeichnis:

Chemische Experimente Didaktik 2 S. 57 - 62; Georg Wittke: Ein Funktionsmodell zur Veranschaulichung der Farbigkeit von 3d-Metall-Koordinationsverbindungen - Prinzip, Aufbau und begleitende Demonstrationsexperimente mit Kobalt(III)-Komplexen.  
 Mahr/Fluck: Anorganisches Grundpraktikum, Verlag Chemie Weinheim, 5. Aufl. 1976  
 H.R. Christen: Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie, Verlag Sauerländer-Salle, 5. Aufl. 1977  
 Wolfgang Glöckner: Die Komplexverbindungen, Praxis Schriftreihe Chemie, Band 7 Aulis Verlag Deubner Köln 1977  
 Demuth/Kober: Komplexchemie experimentell, Studienbücher Chemie; Diesterweg, Salle, Sauerländer Frankfurt 1980

Einleitung:

Einige Komplexverbindungen sind schon seit langem bekannt, wie zum Beispiel das "Berliner Blau" in der 2. Hälfte des 18 Jh. Meist waren es kinetisch inerte Komplexe, die als Farbstoffe verwendet wurden.

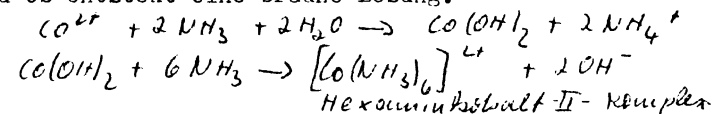
1798 entdeckte Tassaert, daß sich beim Stehenlassen von ammoniakalischer  $CoCl_2$ -Lösung ein orangefarbener Niederschlag abscheidet. Er hatte die stöchiometrische Zusammensetzung  $CoCl_3 \cdot 6 NH_3$ . Er hatte einen neuen Verbindungstyp entdeckt, der aus zwei valenzchemisch gesättigten Verbindungen entstanden war und andere chemische Eigenschaften zeigte, als die Ausgangsstoffe.

Es war unverständlich, wieso sich zwei valenzchemisch gesättigte Verbindungen zu einer neuen Substanz bilden konnten. So wurden diese Verbindungen als "Verbindungen höherer Ordnung" bezeichnet. Sie wurden in der "Additionsschreibweise" formuliert.

1.1. Strukturtheorie:

Versuch:

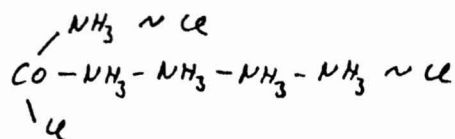
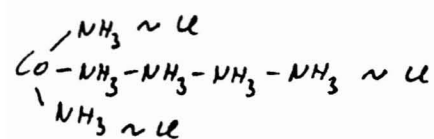
Verdünnte  $CoCl_2$ -Lösung wird mit einigen Tropfen konz.  $NH_3$  versetzt, es entsteht ein blauer Niederschlag. Bei weiterer Zugabe von konz.  $NH_3$  löst sich der Niederschlag und es entsteht eine braune Lösung.



Man hatte schnell erkannt, daß aus diesen Kobaltaminkomplexen mit  $AgNO_3$  eine unterschiedliche Anzahl von  $Cl^-$ -Ionen ausfällbar sind.

Aus  $CoCl_3 \cdot 6 NH_3$  sind alle 3  $Cl^-$  ausfällbar, aus  $CoCl_3 \cdot 5 NH_3$  sind nur 2  $Cl^-$  mit  $AgNO_3$  ausfällbar. Um diesen Sachverhalt zu erklären bediente man sich der Strukturtheorie, die in der organischen Chemie zu guten Ergebnissen geführt hatte.

Jedem Element wurde eine bestimmte Wertigkeit zugeschrieben, die durch einen Bindestrich symbolisiert wurde. Da Kobalt die "Wertigkeit" von 3 zugesprochen wurde, führte diese Theorie zu folgenden Strukturen:



Es gab innere Liganden und äußere, die dissoziieren können. Konkret auf die Kobaltaminkomplexe angewendet sollten die  $\text{Cl}^-$ -Ionen, die direkt am Kobalt gebunden sind, nicht dissoziieren können. Das würde das unterschiedliche Verhalten gegenüber  $\text{AgNO}_3$  erklären.

Diese Theorie führte allerdings bald zu starken Widersprüchen.

#### 1.2. Koordinationslehre:

Diese Widersprüche führten Werner 1893 dazu, die erste brauchbare Theorie zur Komplexchemie zu veröffentlichen. Er faßte alle chemischen und physikalischen Ergebnisse zusammen, die bis zu der Zeit gemacht wurden und versuchte sie zu erklären. Er veröffentlichte seine Theorie ohne selber Experimente gemacht zu haben. Aus Leitfähigkeitsmessungen, Messungen des osmotischen Druckes, Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktniedrigung probierte er auf die Anzahl der dissoziierten Teilchen in Komplexverbindungen zu schließen.

#### Versuch zur Leitfähigkeitsbestimmung:

Für vollständig dissoziierte Salze wie  $\text{NaCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  findet man entsprechend der verschiedenen Gesamtanzahl unterschiedliche molare Leitfähigkeiten. Durch Vergleich der Leitfähigkeiten gleichmolarer Lösungen (in diesem Fall 0,01 M) von 4 Komplexen mit Lösungen der 3 Salze, soll direkt auf die Ionenzahl geschlossen werden.

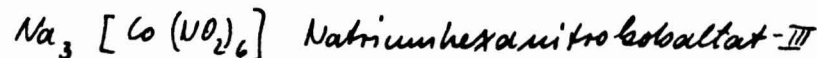
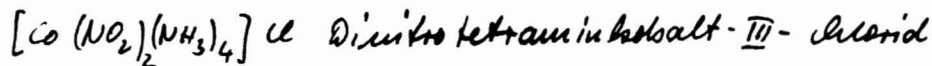
Aus den Leitfähigkeitswerten, erkennt man, daß die Komplexe in weniger Ionen dissoziieren, als es nach der stöchiometrisch Formel zu erwarten wäre.

1893 Werner: erste brauchbare Theorie der Komplexchemie

#### Leitfähigkeitsbestimmung:

Bestimmung der Ionenzahl mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen:

Verbindung	Leitfähigkeit [mS]	Ionenzahl	mit $\text{AgNO}_3$ ausfällb. $\text{Cl}^-$
$\text{NaCl}$	5,5	2	
$\text{BaCl}_2$	8,5	3	
$\text{AlCl}_3$	<del>11,5</del> 11	4	
$\text{CoCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$	13,5	4	3
$\text{CoCl}_2 \cdot \text{NO}_2 \cdot 5 \text{NH}_3$	9	3	2
$\text{CoCl}(\text{NO}_2)_2 \cdot 4 \text{NH}_3$	5,5	2	1
$\text{Na}_3 \text{Co}(\text{NO}_2)_6$	12	4	-

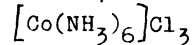


Diese Ergebnisse können nur so erklärt werden, daß angenommen wird, daß eine bestimmte Anzahl von Liganden in einer inneren Sphäre gebunden ist, und so nicht ionisierbar ist. Diese Liganden wurden in eckige Klammern geschrieben, eine Schreibweise, die bis heute beibehalten wurde.

Für die Formel der Komplexe folgt:

Bei dem zuerst untersuchten Komplex liegt die Leitfähigkeit in der Größenordnung des  $AlCl_3$  (Kation  $3^+$ , Anion  $^-$ ).

Außerdem sind alle 3  $Cl^-$ -Ionen mit  $AgNO_3$  ausfällbar. Also müssen alle 6  $NH_3$  Moleküle innerhalb der eckigen Klammern geschrieben werden, die Formel des Komplexes lautet:



Formel für die weiteren Komplexe: Seite 4

Aufgrund seiner Untersuchungen formulierte Werner die Koordinationslehre:

- Jedes Ion verfügt entsprechend seiner Ladung über eine bestimmte Anzahl von Hauptvalenzen.  
 $Co^{3+} \longrightarrow 3$  Hauptvalenzen
- Außerdem: Einige Ionen verfügen über Nebenvalezen, durch die neutrale Teilchen oder Ionen gebunden werden können.  
 $Co^{3+} \longrightarrow 6$  Nebenvalezen  
 (konnten nicht experimentell bestimmt werden)
- Nebenvalezen binden Bindungspartner fester als die Hauptvalenzen ("Innere Sphäre"), d.h. bei chemischen Reaktionen reagieren zuerst die durch Hauptvalenzen gebundenen Teilchen.
- Nebenvalezen sind räumlich gerichtet.

6 Nebenvalezen  $\longrightarrow$  Oktaeder

Allerdings konnte Werner weder magnetische, spektrochemische Eigenschaften, noch die Farbigkeit von Komplexen erklären. Über die Bindeverhältnisse zwischen Ligand und Komplexion wurden auch keine Aussagen gemacht.

### 1.3. Valence Bond Theorie von Pauling:

Eine Weiterführung Werners Ergebnisse durch Pauling führte zu der VB-Theorie der koordinativen Bindung: Mit der Gleichsetzung des Bindestriches mit einem gemeinsamen Elektronenpaar (Ligand - Zentralion/-atom) wurde die Komplexbildung als Lewis Säure/Base-Reaktion angesehen.

Die Liganden stellen das bindende Elektronenpaar zur Verfügung. Das erklärte auch, wieso entweder Anionen, oder neutrale Moleküle mit freien Elektronenpaaren als Liganden wirken.

Erklärung der räumlichen Struktur: Seite 7

Mit dieser Theorie konnten magnetische Eigenschaften wie Para- und Diamagnetismus erklärt werden.

In einem Versuch soll das paramagnetische Verhalten des  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ -Komplexes demonstriert werden:

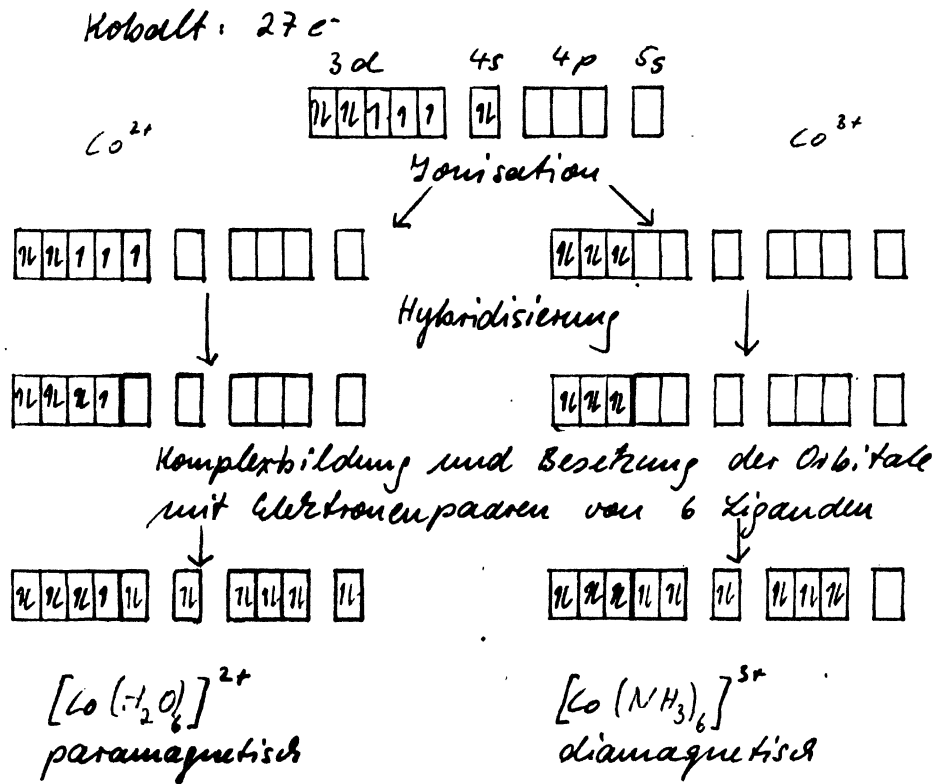
Die sich in den Atomen bewegendenden Elektronen erzeugen Magnetfelder. Außerdem stellt jedes Elektron durch seinen Spin einen magnetischen Dipol dar.

Bei diamagnetischen Stoffen kompensieren sich die magnetischen Bahn- und Spinnmomente, da das Atom nur gepaarte Elektronen besitzt.

Wird ein inhomogenes Magnetfeld eingeschaltet, so werden die Elektronenwolken etwas verzerrt, d.h. es fließt ein schwacher Strom, der wiederum ein Magnetfeld erzeugt, daß dem angelegten Magnetfeld entgegengesetzt verläuft. Dadurch erfährt der Körper eine Kraft, die ihn aus dem Magnetfeld hinaustreibt.

Paramagnetische Stoffe enthalten ungepaarte Elektronen, d.h. die magnetischen Spinnmomente kompensieren sich nicht. Sie sind magnetische Dipole, die sich zu einem äußeren Feld so einstellen, daß der Körper eine kleine Kraft in das Feld erfährt (in Richtung größter Feldstärke).

- wichtigste Aspekte zur V-B-Theorie (Pauling):
- Gleichsetzung Bündelstrich - Elektronenpaar
  - Erklärung der räumlichen Struktur: unter sich gleichwertige durch Hybridisierung von  $sp^3d$ -Orbitalen gebildete AO des Metallions werden durch freie Elektronenpaare d. Liganden besetzt und aufgefüllt.



Versuch: Demonstration des Paramagnetischen Verhaltens einer  $Co(H_2O)_6^{2+}$ -Lösung:

Ein Tropfen einer stark konzentrierten wässrigen  $CoCl_2$ -Lösung wird in ein enges Glasrohr gegeben. Nun wird das Glasrohr zwischen die Pole eines kräftigen Elektromagneten gelegt. Beim Einschalten des Stromes (20 V) wandert der Tropfen bis er genau zwischen den Polen hängenbleibt. Dieser Vorgang wurde mit Hilfe des Tageslichtprojektors besser sichtbar gemacht.

1.4. Ligandenfeldtheorie:

Erklärung der Farbigkeit von Komplexen

Die ursprünglich rein elektrostatische Kristallfeldtheorie wurde unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Bindungen in Komplexen in einem gewissen Ausmaß kovalenten Charakter haben, zur Ligandenfeldtheorie erweitert. Die Ligandenfeldtheorie beschäftigt sich nun mit der Auswirkung des durch die Liganden verursachten elektrischen Feldes auf die d-AO des Zentralions.

Bei einem nicht koordinierten Zentralatom der 3d-Übergangsmetalle sind die 3d-Orbitale energetisch gleichwertig, entartet.

Diese Entartung wird durch eine Koordination von Liganden aufgehoben. Dieses soll am Beispiel der oktaedrischen Koordination von 6 Liganden erklärt werden:

Die 5 entarteten Orbitale werden folgendermaßen aufgespalten: in drei energiegleiche Orbitale ( $t_{2g}$ ) und in zwei energiegleiche Orbitale ( $e_g$ ). Die  $t_{2g}$ -Gruppe liegt energetisch niedriger, die  $e_g$ -Gruppe energetisch höher als die ligandenfreien Zustände.

Die Energiedifferenz wird mit  $\Delta$  bezeichnet.

Grund für die Aufspaltung:

Die  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ -Orbitale liegen auf einer Ebene, die von zwei Koordinatenachsen gebildet wird, zwischen diesen Achsen.

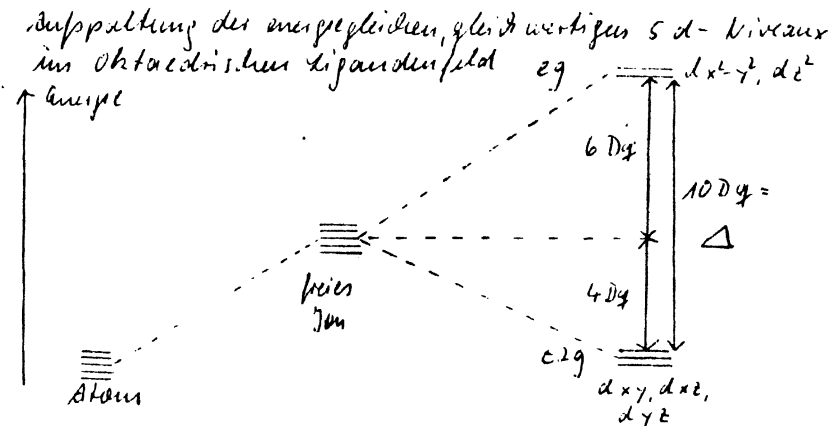
Die  $d_{x^2-y^2}$  und  $d_{z^2}$ -Orbitale sind auf den Koordinatenachsen angeordnet.

Die 6 Liganden nähern sich dem Zentralion/-atom aus der Richtung der 3 Koordinatenachsen. Sie treten also mit den Orbitalen, die auf den Koordinatenachsen liegen in stärkere Wechselwirkung, als mit den Orbitalen, die zwischen den Achsen liegen.

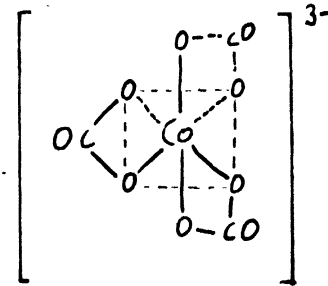
Die Elektronen der Orbitale, die auf den Koordinatenachsen liegen werden durch die negativen Liganden stärker abgestoßen, als die Elektronen in den Orbitalen zwischen den Koordinationsachsen, sie sind also energiereicher (eg-Gruppe).

Die Elektronen der Orbitale, die zwischen den K.- Achsen liegen treten mit den Liganden in nicht so starke Wechselbeziehungen, sie sind also energieärmer (t2g-Gruppe).

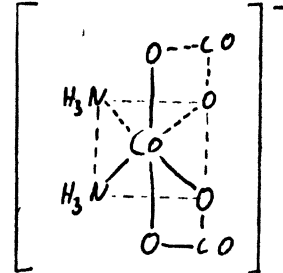
Die Größe der Aufspaltung, der Wert  $\Delta$ , hängt vom Zentralion/-atom ab und wesentlich stärker von der Beschaffenheit der Liganden.



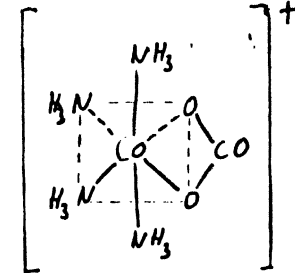
1. Kaliumtricarbonatkobaltat-III:



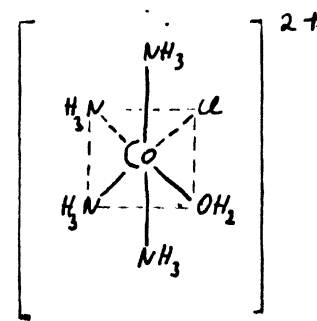
2. Kaliumdicarbonatodiaminkobaltat(III)



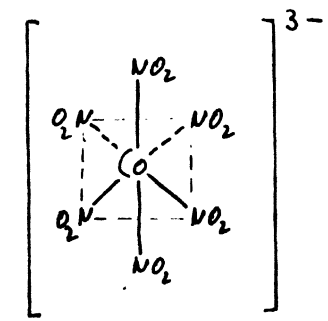
3. Carbonatetetraminkobalt(III)-nitrat



4. cis-Aquo chloro tetramin kobalt-III-chlorid



5. Kaliumhexanitrokobaltat III







Auf einen Papierbogen wurde mit einem Pinsel mit einer stark verdünnten wässrigen  $\text{CoCl}_2$ -Lösung eine Schrift gepinselt. Im Vortrag wurde das Papier gebügelt, es erschien eine blaue Schrift, die nach Erkalten wieder verschwand.

Es liegt eine Gleichgewichtsreaktion vor. Mit Hilfe des Bügeleisens wird das Wasser aus dem Komplex vertrieben (Formel: Seite 14).

Ein stabiler Thiocyanatokobaltat-II-Komplex dient zum qualitativen Nachweis von  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen:

Versuch: Qualitativer  $\text{Co}^{2+}$ -Nachweis:

Zu einer stark verdünnten wässrigen  $\text{CoCl}_2$ -Lösung werden einige Spatelspitzen  $\text{NH}_4\text{SCN}$  gegeben. Nun wird zu dieser Lösung Methylisobutylketon gegeben und geschüttelt, die organische Phase färbt sich durch den Komplex  $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$  blau (Formel: Seite 14).

Diese Reaktion ist sehr empfindlich und ist schon bei einer Konzentration von 0,0013 mg Kobalt/l erkennbar.

## 2.2. Optische Isomerie:

Bei tetraedrischer und oktaedrischer Koordination ist optische Isomerie möglich.

Optische Isomerie liegt dann vor, wenn ein Molekül chiral gebaut ist, d.h. keine Drehspiegelachsen als Symmetrieelemente vorhanden sind. Das Molekül tritt dann in 2 Strukturen auf, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten und nicht miteinander zur Deckung zu bringen sind.

Die beiden optischen Isomeren unterscheiden sich nur darin, daß sie die Polarisations Ebene von linear polarisiertem Licht entweder nach rechts oder nach links drehen, bei gleicher Konzentration und Schichtdicke um den gleichen Betrag.

Der Drehwinkel hängt ab von:

- Art des Stoffes
- Konzentration
- Wellenlänge des Lichtes
- Temperatur
- Dicke der durchleuteten Schicht

Um nun verschiedene optisch aktive Stoffe miteinander vergleichen zu können, ist der spezifische Drehwinkel  $\alpha$  eingeführt worden: Er gibt den 100-fach gemessenen Drehwinkel an, bei einer Schichtdicke von 10 cm, Konzentration von 1g auf 100 cm<sup>3</sup> Lösungsmittel, Meßtemperatur von 20 °C mit einer gelben Na-Lampe gemessen.

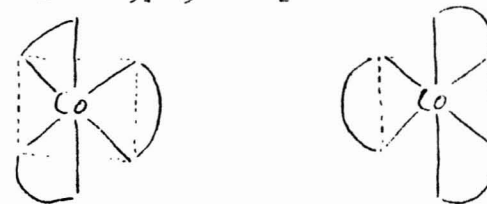
Bei der Synthese von optisch aktiven Stoffen aus nicht chiral gebauten Stoffen, entstehen Racemate, d.h. ein Gemisch beider Enantiomeren, die nicht optisch aktiv sind. Die Trennung in die beiden Antipoden geschieht meist durch Reaktion mit anderen optisch aktiven Verbindungen. Die beiden Produkte sind stereoisomer und unterscheiden sich in physikalischen Eigenschaften wie Löslichkeit, Schmelzpunkt. Sind diese beiden Stoffe getrennt, muß wieder die Ausgangsverbindung hergestellt werden.

Optisch aktiv sind zum Beispiel oktaedrische Komplexe der Zusammensetzung  $[\text{Me}(\text{x-x})_3]$ .

Ich habe Triethylendiaminkobalt-III-bromid hergestellt und aus dem entstandenen Racemat die beiden Enantiomeren getrennt.

Mit Hilfe eines Polarimeters wurde der Drehwinkel bestimmt. (Die Herstellung des Komplexes ist dem Anhang zu entnehmen.)

Triethylendiaminkobalt-III-Bromid:  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Br}_3 \times 3 \text{H}_2\text{O}$   
 (+) -  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Br}_3 \times 3 \text{H}_2\text{O} = +117^\circ$   
 (-) -  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Br}_3 \times 3 \text{H}_2\text{O} = -115^\circ$



Spiegelbildisomere Formen des Komplexes  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Br}_3$