

UNIVERSITÄT
BAYREUTH

Seminar „Übungen im Vortragen – AC“

Thermodynamische und kinetische Stabilität von
Cr(III)- und Co(III)-Komplexen

Tobias Fröhler, WS 11/12

Gliederung

[1 Thermodynamische Stabilität von Cr(III)- und Co(III)-Komplexen 1](#_Toc55547453)

[2 Liganden-Substitutionsreaktionen bei Komplexen 2](#_Toc55547454)

[3 Kinetische Stabilität von Cr(III)- und Co(III)-Komplexen 3](#_Toc55547455)

1. **Einstieg**: Aufgabe aus dem Staatsexamen im Herbst 1991

**„3) Komplexverbindungen**

1. Bei Komplexverbindungen der Übergangsmetalle unterscheidet man zwischen thermodynamischer und kinetischer Stabilität. Diskutieren sie diese Begriffe an Hand von Beispielen! Gehen sie kurz auf die jeweilige Ursache ein!“

# Thermodynamische Stabilität von Cr(III)- und Co(III)-Komplexen

Läuft eine Reaktion in die gewünschte Richtung ab? Die Beschreibung thermodynamischer Stabilität erfolgt durch die freie Enthalpie nach Gibbs:

$ΔG\_{f}^{0} = ΔH\_{f}^{0} - TΔS^{0}$ f= für engl. formation

$ΔG\_{f}^{0} > 0$ Die Bildung der Verbindung verläuft nicht freiwillig. Folglich ist die Verbindung thermodynamisch instabil

$ΔG\_{f}^{0} < 0$ Die Bildung der Verbindung verläuft freiwillig. Folglich ist die Verbindung thermodynamisch stabil

**Beispiel 1**: Hexaamincobalt(III)-Kation $\left[Co\left(NH\_{3}\right)\_{6}\right]^{3+}$



Der Komplex ist thermodynamisch stabil im Hinblick auf den Zerfall in die Elemente, jedoch thermodynamisch instabil im Hinblick auf die saure Hydrolyse, da die 6 Ammoniak-Moleküle eine hohe Affinität für Protonen aufweisen. Es bildet sich das Hexaaquacobalt(III)-Kation.

$$\left[Co\left(NH\_{3}\right)\_{6}\right]^{3+} + 6 H\_{2}O ⟶ \left[Co\left(H\_{2}O\right)\_{6}\right]^{3+} + 6 NH\_{3}$$

**Beispiel 2**: Hexaaquachrom(III)-Kation $\left[Cr\left(H\_{2}o\right)\_{6}\right]^{3+}$



Der Komplex ist thermodynamisch stabil in wässrig saurer Lösung, aber thermodynamisch instabil im Hinblick auf die basische Hydrolyse, da es zur Bildung des stabileren Trihydroxidochrom(III) kommt.

$$\left[Cr\left(H\_{2}O\right)\_{6}\right]^{3+} + 3 OH^{-} ⟶ Cr\left(OH\right)\_{3} + 6 H\_{2}O$$

# Liganden-Substitutionsreaktionen bei Komplexen

Substitutionsreaktion nach dem assoziativen Mechanismus:

$$ML\_{n}X + Y ⟶ ML\_{n}XY$$

$$ML\_{n}XY ⟶ ML\_{n}Y + X$$

Substitutionsreaktion nach dem dissoziativer Mechanismus:

$$ML\_{n}X ⟶ ML\_{n} + X$$

$$ML\_{n} + Y ⟶ ML\_{n}Y$$

Substitutionsreaktion nach dem Austausch-Mechanismus:

$$ML\_{n}X + Y ⟶ \left[X - - ML\_{n} - - Y\right]^{\begin{array}{c}+\\+\end{array}} ⟶ ML\_{n}Y$$

# Kinetische Stabilität von Cr(III)- und Co(III)-Komplexen

Die kinetische Stabilität erlaubt eine Aussage über die Aktivierungsenergie und beschreibt die Geschwindigkeit, mit der sich eine Reaktion in Richtung der Gleichgewichtseinstellung bewegt.

**Beispiel 1**: Hexaamincobalt(III)-Kation $\left[Co\left(NH\_{3}\right)\_{6}\right]^{3+}$

Die Zersetzung in saurer Lösung dauert sehr lange, da eine hohe Aktivierungsenergie notwendig ist. Die Liganden-Substitution verläuft nach dem dissoziativen Substitutionsmechanismus. Eine Folge daraus ist ein 5-fach substituierter Übergangszustand. Damit ist die Verbindung kinetisch inert und die Liganden-Substitution erfolgt sehr langsam.

**Experiment**: Chromalaun wird in Wasser gelöst, danach erhitzt und anschließend wieder abgekühlt

**Zeitbedarf**: ca. 5 Minuten

**Ziel**: Hydrat-Isomerie von Chromalaun

**Material**:

* 2 Reagenzgläser, d= 30 mm
* Löffelspatel
* Reagenzglas-Klammer
* Reagenzglas-Gestell
* Brenner, Feuerzeug

**Chemikalien**:

* Kaliumchromsulfat
CAS.: 7788-99-0
KCr(SO4)2\*12H2O
 Achtung
H315, H319
P302+P352, P305+P351+P338

**Durchführung**: Chromalaun wird in Wasser gelöst, anschließend erhitzt und wieder abgekühlt.

**Beobachtung**: Farbumschlag von blau nach grün.

**Deutung**: Der Liganden-Austausch ist kinetisch gehemmt, da hier ein assoziativer Mechanismus mit 7-fach substituiertem Übergangszustand vorliegt. Es entsteht das **Hexaaquachrom(III)-Kation**.

$\left[Cr\left(H\_{2}O\right)\_{6}\right]^{3+}$ ist kinetisch inert.

1. **Zusammenfassung**:
	* + Die thermodynamische Stabilität der betrachteten Cr(III)- und Co(III)-Komplexe ist abhängig von den Bedingungen
		+ Negative Werte für $ΔG\_{f}^{0}$ deuten auf eine hohe thermodynamische Stabilität hin.
		+ Assoziativer und dissoziativer Substitutionsmechanismus bilden 5- bzw. 7-fache Überganszustände, wodurch der Liganden-Austausch kinetisch gehemmt ist
		+ Eine hohe Aktivierungsenergie ist ein Anzeichen für eine hohe kinetische Stabilität
2. **Abschluss**: fehlt.

**Quellen:**

1. J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, Anorganische Chemie, Prinzipien von Struktur und Reaktivität, Gruyter, 3. Auflage, Berlin 1993.
2. Holleman A.F., Wiberg N., Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Aufl., Walter de Gruyter Verlag, Berlin-New York, 2007
3. Housecroft, Sharpe, Anorganische Chemie, Pearson Studium, 2. Auflage, München 2008.
4. <http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html>; 15.11.2011