UNIVERSITÄT
BAYREUTH

Didaktik

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
2 Liganden-Substitutionsreaktionen bei Komplexen.....2
3 Kinetische Stabilität von Cr(III)- und Co(III)-Komplexen 3

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

„3) Komplexverbindungen

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!“

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

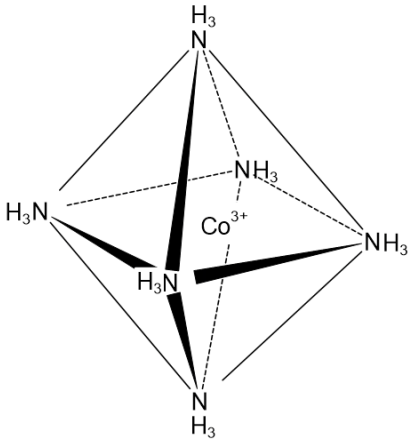
Läuft eine Reaktion in die gewünschte Richtung ab? Die Beschreibung thermodynamischer Stabilität erfolgt durch die freie Enthalpie nach Gibbs:

$$\Delta G_f^0 = \Delta H_f^0 - T\Delta S^0 \qquad \text{f= für engl. formation}$$

$\Delta G_f^0 > 0$ Die Bildung der Verbindung verläuft nicht freiwillig. Folglich ist die Verbindung thermodynamisch instabil

$\Delta G_f^0 < 0$ Die Bildung der Verbindung verläuft freiwillig. Folglich ist die Verbindung thermodynamisch stabil

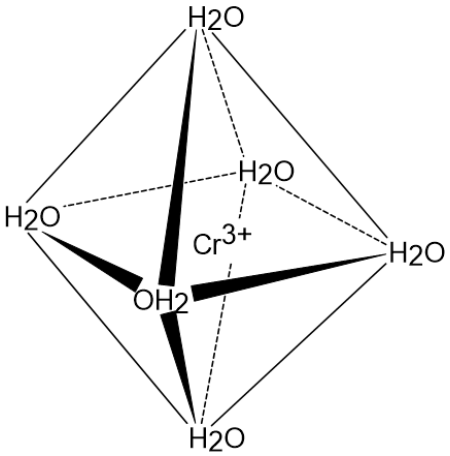
Beispiel 1: Hexaamincobalt(III)-Kation $[Co(NH_3)_6]^{3+}$



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.

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + 6\ H_2O \longrightarrow [Co(H_2O)_6]^{3+} + 6\ NH_3$$

Beispiel 2: Hexaaquachrom(III)-Kation $[Cr(H_2o)_6]^{3+}$



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.

$$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + 3\ OH^- \longrightarrow Cr(OH)_3 + 6\ H_2O$$

2 Liganden-Substitutionsreaktionen bei Komplexen

Substitutionsreaktion nach dem assoziativen Mechanismus:

$$ML_nX + Y \longrightarrow ML_nXY$$

$$ML_nXY \longrightarrow ML_nY + X$$

Substitutionsreaktion nach dem dissoziativer Mechanismus:

$$ML_nX \longrightarrow ML_n + X$$

$$ML_n + Y \longrightarrow ML_nY$$

Substitutionsreaktion nach dem Austausch-Mechanismus:

$$ML_nX + Y \longrightarrow [X\text{ - - }ML_n\text{ - - }Y]^{+}_{+} \longrightarrow ML_nY$$

3 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 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

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**.

$[\mathbf{Cr(H_2O)_6}]^{3+}$ ist kinetisch inert.

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 Übergangszustände, wodurch der Liganden-Austausch kinetisch gehemmt ist
- Eine hohe Aktivierungsenergie ist ein Anzeichen für eine hohe kinetische Stabilität

***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