

In diesem Kapitel sollen die vorangegangenen Erörterungen zu den Grundlagen der Koordinationschemie durch das Erfahren konkreter Stoffkenntnisse mittels praktischer Anleitungen für die Synthese von Metallkomplexen unteretzt werden, um dem Studenten und den weiteren an der Komplexchemie Interessierten durch eigene Versuche ein „Substanzgefühl“, die unmittelbare Kenntnis spezieller Eigenschaften der Komplexe und die Handhabung einfacher experimenteller Techniken zu vermitteln. Die bewusst einfach ausgewählten Präparate entsprechen im Anforderungsprofil etwa dem im Bachelorstudium Chemie „Grundlagen der anorganischen Synthesechemie“ gestellten. Das für ein heute im fortgeschrittenen Bachelor- bzw. Masterstudium Chemie unabdingbar zu beherrschende Synthesepraktikum unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss, insbesondere unter Anwendung der *Schlenk-Technik*, wird hier nur sehr vereinfacht und allgemein ohne spezielle Synthesevorschriften für Metallkomplexe mit dem Ziel beschrieben, eine Vorstellung von solchen komplizierteren Syntheseanforderungen vorzubereiten. Hingegen werden die für ein experimentelles, anorganisch-komplexchemisches Arbeiten allgemein notwendigen Erfordernisse (Planung der Synthesen, Führen von Syntheseprotokollen, Umgang mit Lösungsmitteln und Gasen, Gesundheits- und Arbeitsschutz u. a.) ausführlicher dargestellt. Während oftmals in Handbüchern die Anordnung der Präparate nach Klassen der Zentralmetalle (Komplexe von Nickel, Cobalt, Platin etc.) oder Liganden (Metallkomplexe mit mono-, bi- oder polydentaten Liganden) vorgenommen wird, haben wir eine andere Zusammenstellung gewählt, die auf den unterschiedlichen und vielfältigen Möglichkeiten der Darstellung von Komplexen beruht und diese jeweils durch Beispiele unteretzt:

- Synthesen mittels Addition der Komponenten
- Synthesen mittels Eliminierung von Komponenten
- Synthesen über Redox-Reaktionen
- Synthesen durch Ligandensubstitution
- Synthesen durch Reaktionen koordinierter Liganden

- Synthesen mittels Template-Reaktionen
- Isolierung von Metallkomplexen aus Naturstoffen

Manche dieser Kategorien werden noch aufgeschlüsselt.

Selbstverständlich kommt es zu Überschneidungen innerhalb dieser gesetzten Kategorien bzw. Kriterien, und die Anforderungsgrade sind unterschiedlich. Für jedes Präparat sind unter der Rubrik Literatur die Quelle der erprobten Durchführung sowie unter der Rubrik Zusatzliteratur mehr oder weniger zusätzliche Informationen zu Originalzitierten, alternativen Syntheserouten, Charakteristika, Eigenschaften, Verwendungen u. a. enthalten. Damit soll der Student angeregt werden, selbständig, auch in fortgeschrittenen Studienabschnitten, die Problematiken zu vertiefen. Dort findet man auch weitere Hinweise auf relevante Veröffentlichungen. Es wurde darauf geachtet, dass die ausgewählten Literaturstellen meist in bekannten und über das Internet bzw. Chemie-Fachbibliotheken zugänglichen Zeitschriften eingesehen werden können. Zugleich gewinnt der Studierende einen Eindruck davon, dass solche relativ einfach herzustellenden und meist schon länger bekannten Metallkomplexe durchaus Gegenstand von moderner Forschung in den letzten Jahren sind. Außerdem können sie zur Vorbereitung der Studenten auf übliche Kolloquiumstestate zu den Präparaten dienen. Die Reaktionsgleichungen – sie sind im Regelfall nicht in Ionenschreibweise formuliert, um den Verbleib der Edukte bei den stattgefundenen Reaktionen zu verdeutlichen-, die exakte Synthesevorschrift sowie Eigenschaften des Zielprodukts sind angegeben. Für einige Koordinationsverbindungen sind zwei voneinander verschiedene Synthesemöglichkeiten ausformuliert angegeben. Unter Anmerkungen werden die im Praktikum „Grundlagen der anorganischen Synthesechemie“ (Institut für Anorganische Chemie, Universität Leipzig) erprobten Stoffmengen mitgeteilt. Die in der angegebenen Literatur vorgeschriebenen und so erprobten Quantitäten der Ausgangsstoffe sind mehrfach relativ hoch. Natürlich lassen sich diese Stoffmengen reduzieren, wobei allerdings die Reaktionsbedingungen für jedes einzelne Präparat zu erproben und zu optimieren sind. Aber auch diese Modifizierung kann eine sinnvolle Aufgabenstellung für einen Präparator sein und den Lernprozess fördern. Es ist didaktisch empfehlenswert, die Praktikanten zu veranlassen, die von ihnen synthetisierten Metallkomplexe selbst, je nach Verfügbarkeit der vorhandenen Praktikumsmessgeräte, zu charakterisieren (Schmelzpunkte, Spektren, magnetische Messungen, ggf. Molmassen und elektrische Leitfähigkeit) und mit Werten aus der Literatur zu vergleichen. Um die erforderlichen Substanz- bzw. Stoffmengen durch den Präparator leichter aufzufinden, sind diese jeweils in der Synthesevorschrift unterstrichen. Einen besonderen Schwerpunkt bilden die Metallkomplexe vom Werner-Typ, um die im ersten Kapitel beschriebenen Grundlagen mit konkreten experimentellen Befunden zu veranschaulichen bzw. zu vertiefen, eingedenk eines Zitats des Chemikers Hermann Kolbe (1818–1884), das im Vorwort zum „Kurzen Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, 1877, geschrieben steht [B1]:

Das Studium der Chemie hat Aehnlichkeit mit dem Erlernen einer Sprache. Was man davon aus Vorträgen lernt, erstreckt sich kaum weiter als aufs Lesen, Decliniren und Conjugiren, allenfalls noch auf die Regeln, nach denen aus Wörtern Sätze gebildet werden. Um die Sprache

mit Erfolg selbst zu gebrauchen, um sie zu sprechen, ist noch ein Weiteres nöthig, die praktische Uebung. Das Gleiche gilt von der Chemie; man lernt dieselbe nicht im Auditorium, sondern im Laboratorium; in den Experimentalvorlesungen [und Lehrbüchern, d. A.] kann nur der Grund gelegt werden zur erfolgreichen Benutzung des letzteren.

Für die Vertiefung der synthetisch-präparativen Arbeitstechniken und die Erweiterung der Synthesevorschriften für erprobte anorganisch-komplexchemische Präparate wird die Einsicht in Monografien und Praktikumsbücher empfohlen, die im Literaturverzeichnis unter [B2] bis [B14] aufgelistet sind.

2.1 Methodik

2.1.1 Planung und Ausführung von Synthesen

Zu Beginn ist das ernsthafte Studium der zur Verfügung stehenden Literatur notwendig. Danach sind die Vorteile und Nachteile der bekannten Synthesemethoden hinsichtlich der Ausbeuten (im allgemeinen bezieht sich die Ausbeute auf das Verhältnis zwischen dem erhaltenen Produkt und dem theoretisch berechneten Produkt), der Anzahl der Zwischenschritte, dem Zeitaufwand, den erforderlichen Reagenzien (wobei die Kosten und die Reinheit der Chemikalien zu berücksichtigen sind), die erforderlichen Apparaturen bzw. Ausrüstungen (Geräte, Inertgase, Extraktionsapparaturen, Schlenk-Geräte, Kühlung u. a.), die Arbeitsschutzmaßnahmen (Toxizität, Explosivität), die verfügbaren Arbeitsschuttmittel, die voraussichtliche gefahrlose Lagerung der Zwischenprodukte (Lösungsmittel, toxische Stoffe), Trocknungsmittel zu vergleichen, um die geeignetste Synthesemethode auszuwählen. Besondere Bedeutung kommt der Reinigung der Edukte, der Zwischenprodukte und der Endprodukte zu. Nach einiger Übung wächst die experimentelle Erfahrung in exponentieller Weise an.

Es ist sehr wichtig, sich einen Überblick über alle Syntheseschritte, die notwendig sind, zu verschaffen: Syntheseweg, einzusetzende Chemikalien, Lösungsmittel, Sicherheitsmaßnahmen, erforderliche Geräte, Glasgeräte usw. All dies ist sehr detailliert in einen gut vorbereiteten Arbeitsplan aufzunehmen. So hat es zum Beispiel keinen Sinn, mit einer mehrstufigen Synthese eines Komplexes zu beginnen und bald festzustellen, dass die Synthese nicht fortgesetzt werden kann, weil ein erforderliches Reagenz für eine weitere Stufe nicht verfügbar ist.

Alle experimentellen Arbeiten müssen mit großer Sorgfalt und viel Vorsicht durchgeführt werden. Man sollte auch besonders auf die benötigten Reagenzmengen für eine Reaktion achten, indem diese präzise abzuwägen sind bzw. die Volumina genau eingehalten werden müssen. Außerdem sollte man sicher sein, dass die eingesetzten Edukte und die Zwischenprodukte nicht verunreinigt sind. Oft sind die Lösungsmittel kurz vor ihrem Gebrauch zu destillieren, zum Einsatz bestimmte Reagenzien sind umzukristallisieren, zu destillieren, durch Chromatographie zu reinigen und die so gereinigten Edukte auf ihre Reinheit mittels Aufnahme von Spektren, Kontrolle der Schmelzpunkte zu prüfen. Es ist

unverzichtbar, größtmögliche Sauberkeit bei allen Manipulationen zu gewährleisten: Die verwendeten Geräte müssen in einem sauberen, guten Zustand, vollständig und sicher fixiert sein.

Die Niederschrift eines *Syntheseprotokolls* ist Pflicht für jeden durchgeführten Syntheseschritt. Dieses muss präzise abgefasst sein. Es soll das Gewicht der eingesetzten Edukte, die Volumina der Lösungsmittel, die Reaktionstemperaturen, Beobachtungen während der Durchführung der Reaktionen, die benutzten Gerätschaften und deren Zusammensetzung, die Reaktionszeiten und das Datum der Durchführung enthalten. Trotzdem soll das Syntheseprotokoll kurz und ohne Redundanz geschrieben werden. Außerdem wird nachdrücklich empfohlen, jeden Versuch zu benennen und jedes erhaltene Produkt mit einem Code und mit einer Zahl zu versehen. Zum Beispiel kann der Code die Abkürzung des Namens des Experimentators sein, gefolgt von einer fortlaufenden Zahl, womit Komplikationen und Verwechslungen vermieden werden. Schließlich sollte man die erhaltenen Ergebnisse mit denen in der chemischen Fachliteratur vergleichen, wenn es sich um schon bereits bekannte Synthesen handelt. Auf diese Weise lassen sich mögliche Ausführungsfehler der Synthese erkennen und eine höhere oder geringere Ausbeute am Zielprodukt deuten.

2.1.2 Gesundheitsschutz und Arbeitsschutz

In diesem Kapitel wird keine vollständige Übersicht zum Gesundheits- und Arbeitsschutz im chemischen Laboratorium vermittelt, denn um diese Anforderung zu erfüllen, wäre und ist es notwendig, dass man von den gesetzlichen Regelungen und von den speziellen Anordnungen jeder Fakultät, jedes Instituts oder eines Betriebes Kenntnis hat. Unabhängig davon sei die Aufmerksamkeit des Lesers auf einige allgemein wichtige Aspekte bezüglich der Synthese von Metallkomplexen gerichtet.

In der Regel sollen alle chemischen Reaktionen unter einem *funktionsfähigen Abzug* durchgeführt werden, um den Kontakt mit dabei gebildeten toxischen Gasen zu vermeiden und damit eine Gesundheitsgefährdung auszuschließen. Bei der Handhabung der Reagenzien und der Durchführung der chemischen Operationen ist stets eine *Schutzbrille* zu tragen. Es ist eine Vorsichtsmaßnahme, dass stets *mindestens zwei Personen* während der Durchführung der Synthesen im Laboratorium sind. Andererseits ist darauf zu achten, dass die durchzuführenden Experimente keine anderen Personen, die noch im Laboratorium arbeiten, gefährden dürfen, auch nicht dadurch, dass sie der Exposition schädlicher Stoffe ausgesetzt sind.

Wenn man mit leicht flüchtigen toxischen Stoffen bzw. Gasen (Kohlenmonoxid, flüchtige Säuren, Schwefelwasserstoff, Phosgen, Thionylchlorid, Phosphane u. a.) umgehen muss, ist mindestens ein Basissatz an Arbeitsschuttmitteln bereitzustellen: Eine *Gasmask* mit *entsprechend wirksamen Filtern* und eine *Schutzbrille*. Bei der Handhabung giftiger Substanzen sind *Gummihandschuhe* zu tragen, zum Beispiel beim Arbeiten mit Aminen, denn diese können bei Kontakt mit der Haut sehr leicht in den Organismus eindringen.

Die Behältnisse, meist Flaschen, in denen die Chemikalien aufbewahrt werden, sind mit haltbaren Etiketten zu versehen, auf denen der Name der Chemikalie und die entsprechende Formel verzeichnet sind, damit Verwechslungen vermieden werden. Viele Lösungsmittel sind leicht flüchtig und bilden mit Luft explosive Gemische, wie Diäthylether, CS_2 , Alkohole u. a., oder sie brennen leicht, wenn sie erwärmt oder einer elektrischen Entladung ausgesetzt werden. Wenn man mit entflammbaren Lösungsmitteln arbeitet, sollten stets ein *Feuerlöscher im Laboratorium* und ein anderer *in Reichweite außerhalb des Laboratoriums* zur Hand sein. Überhaupt ist es notwendig, beim Arbeiten mit Lösungsmitteln Vorsichtsmaßnahmen zu treffen, die deren spezifischen Toxizitäten angemessen sind. So wirken zum Beispiel Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff leberschädigend, Benzen krebserregend und auch Methanol, Pyridin, Dioxan, Tetrahydrofuran u. a. sind giftig. Deshalb wird als allgemeine Regel empfohlen, nur mit minimal erforderlichen Mengen zu arbeiten, und deshalb sollten im Laboratorium auch nur geringe Mengen davon aufbewahrt werden, soviel, wie für die jeweilige Synthese benötigt wird. Stets ist in einem gut ziehenden Abzug zu arbeiten.

Das Arbeiten mit Glasgeräten erfordert ebenfalls besondere Aufmerksamkeit: So dürfen keine Glasgeräte verwendet werden, die in schlechtem Zustand oder teilweise angebrochen sind, denn dann besteht die permanente Gefahr, dass man sich damit in die Haut schneidet oder dass sie bei einer Handhabung oder während der Durchführung der Synthese zerbrechen und größere Probleme verursachen, wie zum Beispiel das Entweichen oder den Verlust der Reagenzien oder Reaktionsmischungen, das Austreten toxischer Stoffe u. a. Im Falle von mechanischen Verbindungen, die die Zusammenfügung von zwei oder mehr Glasrohren erfordern, sind Verbindungsschläuche vorteilhaft aus Polyethylen zu benutzen. Dazu müssen zunächst die Enden der Glasrohre mit der Flamme eines Bunsenbrenners abgerundet werden, damit sie die Schläuche nicht einschneiden, und danach stellt man die Verbindung her, indem die Glasrohre mit etwas Glycerin oder Wasser oder Silikonfett gangfähig gemacht werden. Wenn mit Glasgeräten mit genormten Glasschliffen bzw. mit eingeschliffenen Glasstopfen gearbeitet wird, sind vor dem Zusammenfügen entsprechender Teile die Schliffe mit vorzugsweise etwas Silikonfett oder Vaseline einzuschmieren, damit eine hermetische Abdichtung gewährleistet wird bzw. verursacht durch die Reagenzien o. a. keine leichte Gangfähigkeit mehr existiert. Sollte dies jedoch trotzdem eintreten, dann ist nicht gewaltsam die Verbindungsstelle zu lösen versuchen, sondern vorsichtig mittels leichter Schläge mit einem Holzstück oder einem Hartgummi oder einem Messinggewicht dagegen der Erfolg zu suchen. In vielen Fällen wird im Vakuum bzw. bei reduziertem Druck gearbeitet, Auch dies erfordert Vorsichtsmaßnahmen zum Schutz des Operators und der anderen Personen, die sich im Umkreis der Synthesearbeiten im Laboratorium aufhalten. Die Arbeiten sind hinter einer Schutzwand auszuführen, und es besteht die Gefahr von Implosionen (wegen der plötzlichen Änderung des Innendrucks bzw. von Explosionen), so auch bei Exsikkatoren oder Dewar-Gefäßen. Bei solchen empfiehlt es sich, dass man sie in Tücher einhüllt, um nicht durch umherfliegende Glassplitter bei Implosionen verletzt zu werden.

Für den Umgang mit Stahlflaschen für Gase (Stickstoff, Argon, Wasserstoff oder andere) müssen entsprechende Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden. Auf jeden Fall muss vermieden werden, dass sie umfallen können. Deshalb werden sie in vertikaler Position mit einer Kette befestigt oder horizontal am Boden liegend gelagert. Außerdem sollten sie sich in der Nähe des Laborabzuges und niemals in der Nähe von Heizkörpern befinden. Sorgfältige Handhabung der Ventile ist angebracht.

Schließlich seien noch einige weitere Erfahrungen vermittelt: Wenn der Arbeitsplatz in Ordnung gehalten wird, gibt es weniger Unfallmöglichkeiten. Es ist angebracht, dass die verantwortlichen Leiter der Labors konkrete Informationen, etwa in Form von Gesundheits- und Arbeitsschutzbelehrungen geben, zum Beispiel über erste Hilfeleistungen bei konkretem Unfallgeschehen, so bei Verletzungen durch Säuren und Basen, Vergiftungen usw. Der Umgang mit Feuerlöschern ist zu trainieren. Diese Sicherheits-Kontrollmaßnahmen müssen in regelmäßigen Abständen durchgeführt werden, wobei die Studenten und technischen Angestellten aktiv einzubeziehen sind. Die durchgeführten Gesundheits- und Arbeitsschutzbelehrungen sollen durch Unterschriften der Teilnehmer dokumentiert werden.

2.1.3 Trocknung von Lösungsmitteln

Bei Synthesen von Metallkomplexen ist es notwendig, Wasser aus den Lösungsmitteln zu entfernen. Dies fördert den Erhalt der gewünschten Zwischen- und Zielprodukte in hoher Reinheit und in guten Ausbeuten [B7, B15].

Trocknen mit Molekularsieben Die Molekularsiebe, das sind verschiedene Zeolithe, Natriumsilicate, Schichtsilicate, werden für die Trocknung jedweder Lösungsmittel verwendet. Es gibt zwei Methoden, um Lösungsmittel unter Einsatz von Molekularsieben zu trocknen: Die *statische Methode*, die darin besteht, dass das zu reinigende Lösungsmittel in einem Gefäß, in das ein Molekularsieb eingebracht wurde, über eine längere Zeit (über Nacht) aufbewahrt, anschließend davon abfiltriert und in ein gesondertes Gefäß gefüllt wird. Die *dynamische Methode* zur Trocknung der Lösungsmittel besteht darin, eine vertikal angebrachte Säule mit dem Molekularsieb zu füllen und danach das Lösungsmittel aufzugeben und mit einer angemessenen Geschwindigkeit die Säule passieren zu lassen. Der Vorteil beider Trocknungsmethoden besteht darin, dass die Molekularsiebe weitgehend inert sind, das heißt, dass man auf diese Weise fast alle Lösungsmittel trocknen kann. Außerdem lassen sich die Molekularsiebe durch Erhitzen regenerieren. Der Nachteil besteht darin, dass sich Spuren von Wasser nicht entfernen lassen.

Trocknen mit Natrium Man verwendet das Metall Natrium in Draht-Form, die durch mechanisches Pressen des Natriums in einem speziellen Gerät, der *Natriumpresse*, entsteht und als soeben erzeugter Draht sofort in das Lösungsmittel eingebracht wird. Eine andere Möglichkeit ist, frisch in kleine Stücke geschnittenes Natrium direkt im Lösungsmittel auf-

zubewahren. Natrium reagiert mit dem Wasser unter Freisetzung von Wasserstoff! Das Natrium kann über längere Zeit im aufbewahrten Lösungsmittel verbleiben. Als Vorsichtsmaßnahme gilt, dass das Natrium frei von Oxidationsprodukten, insbesondere Peroxiden, sein muss. Die Natriumpresse ist nach jedem Gebrauch mit Ethanol zu reinigen. Wenn mit Natrium gearbeitet wird, ist unbedingt eine Schutzbrille zu tragen, und die Haut ist vor Verätzungen zu schützen. Nach dem Gebrauch als Trocknungsmittel ist das verwendete Natrium mittels Ethanol vorsichtig! zu entsorgen.

Trocknen mit Natriumsulfat oder Magnesiumsulfat Diese beiden Trocknungsmittel sind nicht geeignet, Spuren von Wasser aus dem Lösungsmittel zu entfernen. Trotzdem sind sie nützlich wegen ihres chemisch „neutralen“ Charakters, so dass sie zur Trocknung von Lösungsmitteln oder Verbindungen, Reaktionsmischungen noch nicht bekannter Natur ohne Furcht vor einer unerwarteten Reaktion verwendet werden können. Man hält die Lösungen bzw. Lösungsmittel in einem Kolben über kleinen Portionen wasserfreies eingebrachtes Natrium- oder Magnesiumsulfat, danach filtriert man davon ab und wiederholt den Trocknungsvorgang durch wiederholtes Einbringen kleiner Portionen der Sulfate und Filtrieren. Schließlich bewahrt man das getrocknete Lösungsmittel getrennt in verschlossenem Gefäß auf. In der Tab. 2.1 sind eine Reihe von Trocknungsmitteln und ihr Einsatz zur Trocknung von Lösungsmitteln aufgeführt, außerdem werden wesentliche Charakteristika und Vorsichtsmaßnahmen bei ihrer Verwendung mitgeteilt, denn sie sind nicht ungefährlich und können explosiv verlaufende Reaktionen auslösen.

Trocknen spezieller Lösungsmittel

Aceton Man lässt das Aceton rasch mit einer Lösung von sodaalkalischem Permanganat aufkochen, und destilliert langsam über eine Kolonne und lagert das Destillat über Kaliumcarbonat in einem verschlossenen Gefäß.

Methanol Es wird über eine Kolonne destilliert.

Ethanol Nacheinander werden folgende Schritte zur Trocknung unternommen: Destillation über NaOH/Zinkpulver; danach wird in das Destillat Natrium eingepresst, erneut destilliert und das Destillat mit Natrium/Ethylformiat versetzt und eine dritte Destillation angeschlossen.

Cyclohexan Cyclohexan wird einige Stunden am Rückfluss mit Natrium am Sieden gehalten, danach langsam über eine lange Kolonne abdestilliert.

Tetrahydrofuran und 1,4-Dioxan Man kocht 5 Stunden lang das jeweilige Lösungsmittel über KOH am Rückfluss, gefolgt von einer fraktionierten Destillation. Das Destillat wird mit Natrium am Rückfluss gekocht und erneut destilliert. Anschließend erfolgt eine Trocknung nach der Ketyl-Methode.

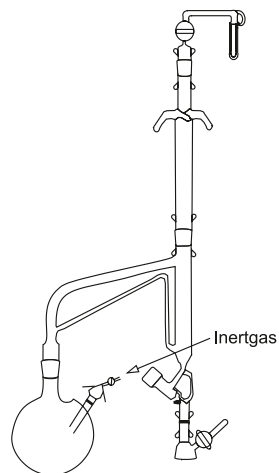
Tab 2.1 Übersicht zu gebräuchlichen Trocknungsmitteln und deren Anwendung

Trocknungsmittel	Verwendung	Nicht verwenden für	Anmerkungen
Molekularsiebe	organische Lösungsmittel; Gase (< 100 °C)	ungesättigte Kohlenwasserstoffe; polare Gase	gut geeignet, da regenerierbar bei Erhitzen bis zu 300 °C
Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄ (wasserfrei)	Lösungen, Ester		
Silica-Gel	häufig im Vakuum-Exsikkator	(HF) _n	geeignet, um Reste aus Lösungsmitteln zu entfernen
CaCl ₂ (wasserfrei)	Kohlenwasserstoffe, Aceton, Ether, Neutrale Gase; HCl-Gas	Alkohole, Ammoniak, Amine	preisgünstig
K ₂ CO ₃ (wasserfrei)	Aceton, Amine	saure Stoffe	hygroskopisch
NaOH, KOH (wasser-frei)	Ammoniak, Amine, Kohlenwasserstoffe	Aldehyde, Ketone, saure Stoffe	hygroskopisch
CaO, BaO	neutrale und alkalische Gase, Amine, Alkohole, Ether	Aldehyde, Ketone, saure Stoffe	gut geeignet für die Trocknung von Gasen
CaH ₂	Kohlenwasserstoffe, Ketone, Ether, CCl ₄ , dmso, Ester, Acetonitril	saure Stoffe, Alkohole, Ammoniak, Nitro-verbindungen	Wasserstoffentwicklung, deshalb ist dessen Ableitung zu beachten
P ₄ O ₁₀	neutrale und saure Gase, Acetylen, CS ₂ , Kohlenwasserstoffe	basische Substanzen, Alkohole, Ether, HCl, (HF) _n	hygroskopisch
H ₂ SO ₄ conc	neutrale und saure Gase	ungesättigte Verbindungen, Alkohole, Ketone, H ₂ S, HI, basische Stoffe	Vorsicht beim Umgang mit conc. H ₂ SO ₄
Natrium	Ether, Kohlenwasserstoffe, tertiäre Amine	chlorierte Kohlenwasserstoffe, Alkohole	Vorsicht bei der Vernichtung von Na-Resten

Die Ketyl-Methode Diese Methode ist vorzuziehen, wenn man letzte Reste von Wasser aus aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Ethern, wie zum Beispiel Diethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan beseitigen möchte. Man benutzt Natrium (5 g) in Gegenwart geringer Mengen an Benzophenon (5–10 g) in einer Spezialapparatur (Abb. 2.1), um 1 bis 2 l Lösungsmittel in einem Zweihals-Rundkolben zu trocknen. Vor diesem Procedere ist das Lösungsmittel nach einer der oben beschriebenen konventionellen Methoden vorzutrocknen. Im Verlaufe der Trocknungsoperation wird ein schwacher Strom von Inertgas durch das Lösungsmittel geleitet. Wenn das Lösungsmittel trocken ist, lässt sich dies an einer blauvioletten Färbung erkennen. Danach kann man destillieren.

In der Tab. 2.1 wurden einige Produkte aufgeführt, die als Trocknungsmittel für Gase eingesetzt werden. Unabhängig davon ist es notwendig, die Gase (Stickstoff, Argon) vor

Abb. 2.1 Apparatur zur Trocknung von Lösungsmitteln nach der Ketyl-Methode



ihrem Gebrauch mit Hilfe der Anaerobtechnik speziell zu trocknen. Die anaerobe Arbeitstechnik wurde nach Wilhelm Schlenk sen. (1879–1943) benannt, weil dieser frühzeitig bei seinen experimentellen Arbeiten über Organometallverbindungen unter Inert-Bedingungen einige dafür erforderliche Apparaturen entwickelte.

Weitere essentielle Beiträge leisteten Franz Hein (1892–1976) und seine Schüler in Jena. In der Abb. 2.2 ist ein Schema einer Gastrocknungsanlage zu sehen.

2.1.4 Anaerobe Synthesetechnik (Schlenk-Technik)

Die Synthese von vielen Metallkomplexen lässt sich unter normalen Bedingungen in Gegenwart von Luft und Luftfeuchtigkeit im Laboratorium realisieren. In anderen Fällen gibt es Synthese-Reaktionen, die außer den üblichen Glasgeräten (Zwei- oder Dreihalskolben, Rührer u. a.) über ein Verbindungssystem die Zufuhr eines Stickstoff- oder Argonsstromes als Schutzgas, das durch die Reaktionsmischung geleitet oder über der Mischung gehalten wird, um die Einwirkung von Luft (Sauerstoff) oder Feuchtigkeit zu minimieren und so die Ausbeute an Produkten zu erhöhen. Für die unter 2.2 beschriebenen Synthesen von Metallkomplexen, bei denen angegeben ist, dass sie unter Schutzgas durchgeführt werden sollen, genügen diese Verfahrensweisen. Gelegentlich ist es notwendig, die Synthesen in einer Schutzkammer (*glove-box*) durchzuführen, die vorher mit einem Inertgas gefüllt worden ist. Trotzdem gibt es eine Vielzahl von Synthesen, die eine speziellere Technik erfordern, weil die eingesetzten Edukte, die Zwischen- und Endprodukte empfindlich gegenüber Sauerstoff und Wasser sind. Es handelt sich um Substanzen, die bei Anwesenheit von Spuren von Sauerstoff reagieren bzw. entzündlich sind oder Hydrolyysereaktionen mit Wasser eingehen. Meist handelt es sich dabei um organometallische Substanzen, bei deren Reaktionen die *Schlenk-Technik* zu verwenden ist [B5, B14, B16].

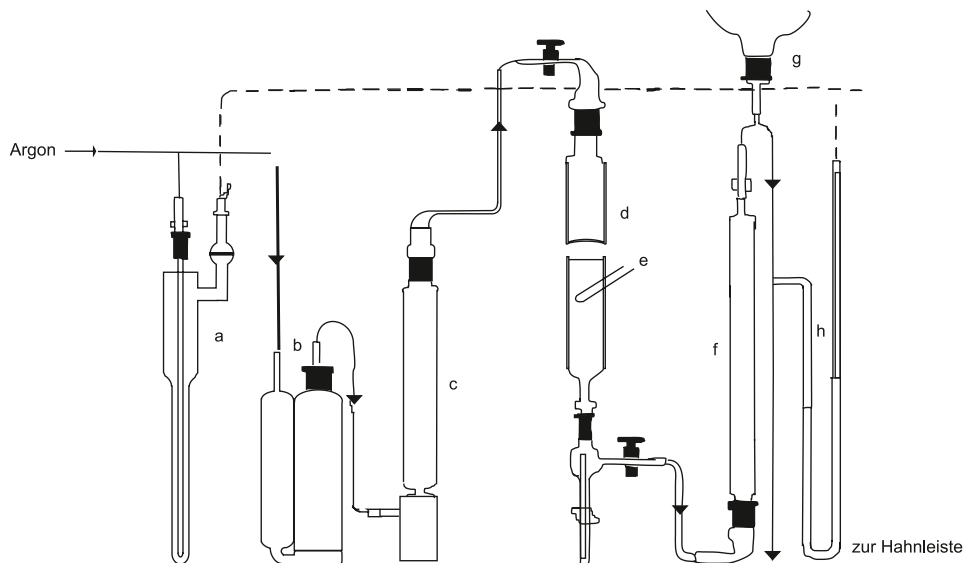


Abb. 2.2 Gasreinigungsapparatur **a** Hg-Überdruckventil mit Glasfritte (gegen Verspritzen von Hg) **b** H_2SO_4 -Waschflasche mit Glasfritte **c** KOH-Turm **d** beheizbarer Kontaktturm mit Glasmantel **e** Thermometerstutzen **f** P_4O_{10} -Rohr **g** Puffer- und Reservegerät **h** Hg-Manometer Aus: Thomas, G.: Chemiker-Ztg.-Chem. Apparatur 85 (1961) Nr. 16, S. 568 (Abb. 1)

Diesbezügliche Sorgfalt ist prinzipiell auch bei der Synthese neuartiger, bisher nicht bekannter Produkte angezeigt, weil nicht mit Sicherheit vorausgesagt werden kann, ob diese oder die Zwischenprodukte empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit sind. Deshalb wird nachfolgend eine Kurzbeschreibung dieser Technik gegeben, um die Studenten im Rahmen der vertieften Bachelor- und Master-Synthesepraktika sowie der späteren Forschungstätigkeit darauf einzustimmen. Es ist zu berücksichtigen, dass die *Schlenk-Geräte* relativ teuer sind und dass eine spezielle Erfahrung, die der Assistent vermittelt, beim Umgang damit erforderlich ist. Die Schutzgase und die Lösungsmittel müssen vor dem Gebrauch sorgfältig gereinigt und Sauerstoff und Wasser daraus entfernt werden. Das wiederum bedingt einen erhöhten Zeitaufwand und eine spezielle Handhabung.

Die Glasgeräte werden meist von erfahrenen Glasbläsern hergestellt. Im normalen Fall beschäftigt jede chemische Fakultät selbst einen eigenen Glasbläser oder arbeitet mit einer kompetenten Glasgerätehersteller-Firma zusammen. In der Abb. 2.3 sind einige der wichtigsten Grundformen gezeigt. Unverzichtbar ist die Benutzung von Laborglas mit standardisiertem Schliff und dass die Einzelteile für einen vielseitigen Einsatz verwendet werden können. Ein weiterer wichtiger Faktor ist, dass diese Glasgeräte unabhängig voneinander mit den Zuführungsleitungen von Inertgasen und mit Vakuumapparaturen verbunden werden können, denn sowohl gereinigte Inertgase wie auch das Arbeiten unter vermindertem Druck sind notwendige Voraussetzungen dieser Technik. Zu berücksichtigen sind die mechanische Stabilität der Gläser gegenüber erzeugtem Vakuum zur Ver-

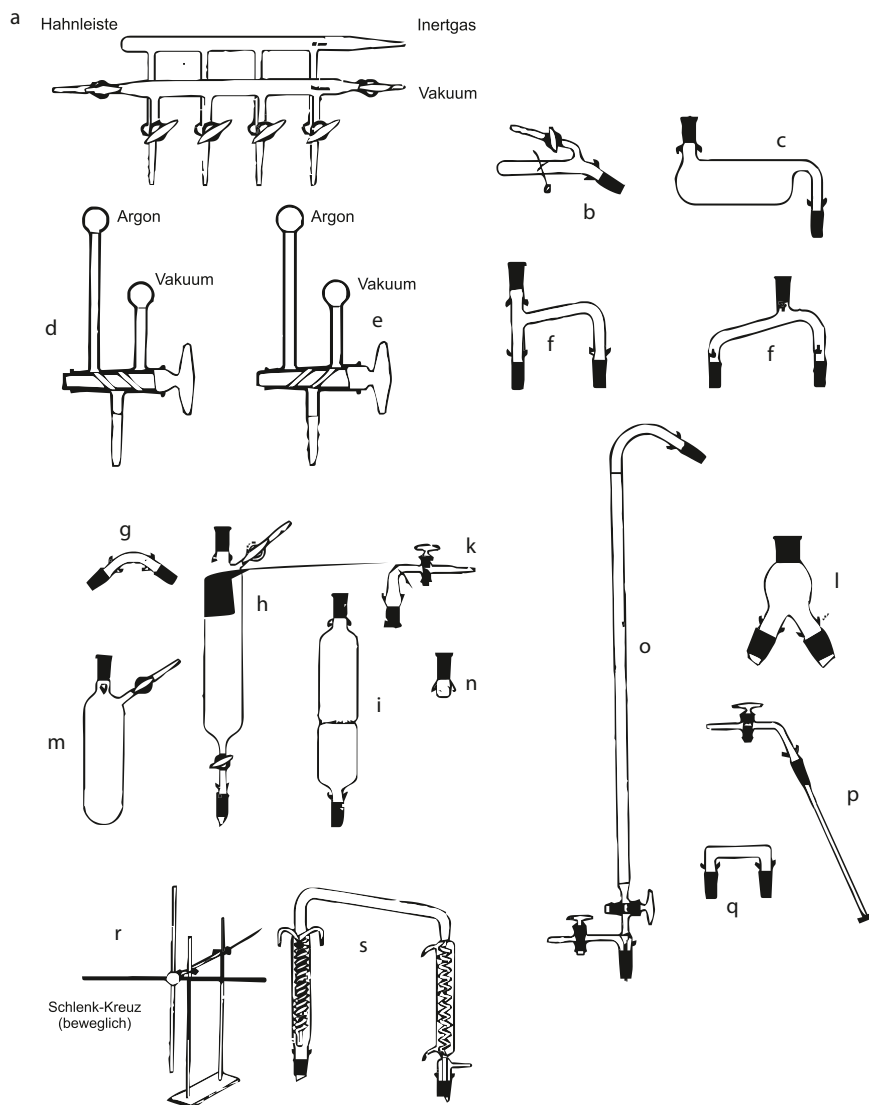


Abb. 2.3 Einzelteile für den Aufbau einer Apparatur zu Synthesen unter anaeroben Reaktionsbedingungen (Schlenk-Technik); **a** Hahnleiste, **b** Präparatorrohr, **c** „Schwan“, **d** Schnitt durch die Hahnleiste: Hahnstellung für Argon, **e** Schnitt durch die Hahnleiste: Hahnstellung für Vakuum, **f** Kleine Destillationsbrücken, **g** Krümmer, **h** Tropftrichter mit Hahnansatz, **i** Glasfritte, **k** Gasableitungsrohr mit Hahn, **l** Destilliervorstoß für zwei Fraktionen, **m** Schlenk-Gefäß, **n** Kappe, **o** Stockbürette, **p** Gasverteilungsrohr mit Hahn, **q** U-Stück, **r** Schlenk-Kreuz (beweglich), **s** Destillationsbrücke Aus: Thomas, G.: Chemiker-Ztg.-Chem. Apparatur 85 (1961) Nr. 16, S. 568 (Abb. 2–5; S. 569, Abb. 6–8)

meidung von Implosionen, die Befestigung der Glasschliffe und ihre Präparierung (mit Siliconfett) sowie die Beweglichkeit der Anlage, besonders mit Hilfe des *Schlenk-Kreuzes* (Abb. 2.3) um bestimmte Operationen, wie zum Beispiel Filtrationen, durchführen zu können, ohne das gesamte System zu demontieren. In allen Experimenten unter Inert-Bedingungen benutzt man zur Einführung der gereinigten Gase eine Hahnleiste (Abb. 2.3a). Diese besteht aus drei bis fünf Hähnen und zwei parallel geführten Leitungen. Eine davon ist mit einem Rohr bzw. Schlauch zur Zuführung des Inertgases und die andere Linie ist mit einer Vakuumpumpe verbunden. Zwischen dieser Hahnleiste und der Vakuumpumpe muss eine Kühlfalle geschaltet werden, um die Lösungsmitteldämpfe durch Einfrieren zu beseitigen. Die Verbindungen zwischen der Hahnleiste und den Gefäßen, in denen die Reaktionen stattfinden, bestehen aus Schläuchen bzw. Vakuumschläuchen. Sie enthalten außerdem Filter, um zu vermeiden, dass Reaktionsprodukte in die Hahnleiste eindringen können. Wenn man alle notwendigen Geräte für die beabsichtigte Operation installiert und miteinander verbunden hat, muss jede einzelne Verbindung zwischen den Glasgefäßen an den Glasnasen oberhalb der gefetteten Schliffe, durch Klemmen gesichert werden. Die Beschickung mit Inertgas erfolgt durch ein Verteilungsrohr bzw. einen Schlauch, nachdem Vakuum hergestellt worden ist. Diese mehrfach durchzuführende Operation wird als *Sekurierung* bezeichnet. Zur Durchmischung der Reaktionsmischung werden Magnetrührer benutzt.

Die Edukte (Reaktanten) und Lösungsmittel werden unabhängig davon von Feuchtigkeit und Sauerstoff befreit und in ihren entsprechenden Gefäßen aufbewahrt. Es ist auch möglich, simultan die Reinigung der Edukte und der Lösungsmittel vorzunehmen, indem an der Hahnleiste jeweils ein anderer Hahn betätigt wird. Für die Filtration werden ausschließlich Glasfilterplatten geeigneter Porosität verwendet. Beim Filtrationsvorgang ist darauf zu achten, dass nicht zu schnell filtriert wird, um eine Zusammenballung auf der Filterplatte zu vermeiden. Deshalb ist es ratsam, einen geringen Überdruck anzuwenden.

Bei einer Filtration werden gebogene Krümmer (Abb. 2.3g) eingesetzt und zum Drehen der Glasgeräte das *Schlenk-Kreuz* (Abb. 2.3r). Trocknung und Umkristallisation der Substanzen werden unter Inert-Bedingungen in Schlenk-Gefäßen durchgeführt, und zur Aufbewahrung der reinen Produkte werden diese in geeignete Behältnisse gebracht, und die Öffnung aus Glas luftdicht verschmolzen. Dabei ist darauf zu achten, dass ein gewisser Überdruck an Inertgas in den Gefäßen vorhanden ist, um das Eindringen von Luft im Falle ihres Öffnens zu verhindern. All diese Operationen müssen in der dem Versuch angepasster Form mit speziell dafür bereitgestellten Geräten durchgeführt werden. Deshalb ist es unbedingt empfehlenswert, dass man sich vorher genau informiert und in darauf spezialisierten Labors unter Beistand eines in der Schlenk-Technik erfahrenen und geübten Wissenschaftlers selbst die experimentellen Erfahrungen aneignet. Mit anderen Worten gesagt: Der Praktikant kann sich dieses Wissen und Können nicht allein aus dem Lehr- bzw. Praktikumsbuch aneignen.

2.2 Synthesen von Koordinationsverbindungen

2.2.1 Addition der Komponenten

2.2.1.1 Metall/Neutralligand

Präparat 1: Nickeltetracarbonyl, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$

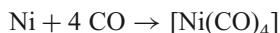
Literatur

Gilliland, W. L.; Blanchard, A. A.: *Nickeltetracarbonyl*, Inorganic Synthesis **II** (1946), S. 234–237.
Gilliland, W. L.; Blanchard, A. A.: *Carbon monoxide*, Inorganic Synthesis **II** (1946) S. 81–86.

Zusatzliteratur

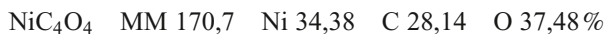
Braga, D.; Grepioni, F.; Orpen, S.G.: *Nickelcarbonyl, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ and iron carbonyl $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$: molecular structures in solid state*, Organometallic **12** (1993) Nr. 4, S. 1481–1483.
Nyholm, R. S.; Short, L. N.: *The structure of nickel tetracarbonyl and some substituted derivatives*, J. of the Chem. Soc. 1953, S. 2.670–2.673.

Reaktionsgleichung



Synthesevorschrift Als Edukt dient ein reaktives Nickel-Pulver, das durch Reduktion von Nickel(II)-formiat, $\text{Ni}(\text{COOH})_2$, beim Erhitzen auf eine Temperatur von 190–200 °C erhalten wird, wobei man einen Wasserstoffstrom, H_2 , über das Metall leitet, um den Zutritt von Wasser und Luft zu vermeiden. Danach wird auf Raumtemperatur abgekühlt und ein Gasstrom von Kohlenmonoxid, CO , eingeleitet. Das gebildete $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ wird in einem Gefäß gesammelt, wobei durch Kühlung ein farbloser Feststoff entsteht.

Eigenschaften



$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ist bei Raumtemperatur eine farblose Flüssigkeit mit einem Dampfdruck von 261 mm/15 °C. Die Schmelztemperatur beträgt 25 °C. Die Zersetzung beginnt bei 50 °C unter Freisetzung von Kohlenmonoxid, CO , und Bildung von feinverteiltem Nickel, das sich an der Gefäßwand abscheidet. Der Komplex ist *außerordentlich giftig* aufgrund seiner Reaktion mit Hämoglobin. Er ist zudem sehr explosiv an der Luft. Deshalb sollte $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ in einem geeigneten Sonderlabor synthetisiert werden. Zu beachten ist, dass sich das Edukt Nickel im festen Zustand befindet und sowohl der Reaktand CO wie auch das gebildete $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ im gasförmigen Zustand auftreten, so dass erst durch Abkühlung der Gasmischung flüssiges bzw. festes Produkt $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ erhalten werden.

Anwendung Die Reaktion zwischen Nickel und Kohlenmonoxid besitzt Bedeutung in der metallurgischen Industrie (*Mond-Prozess*) zur Reinigung von Roh-Nickel auf dem Wege über das gebildete $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$.

2.2.1.2 Metallkationen/Ligandationen

Präparat 2: Palladium(II)-acetat, $[\{\text{Pd}^{\text{II}}(\text{OOCCH}_3)_2\}_3]$

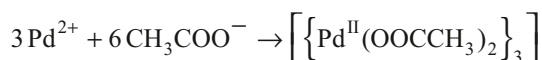
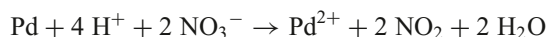
Literatur

Heyn, B.; Hipler, B.; Kreisel, G.; Schreer, H.; Walther, D.: *Anorganische Synthesechemie*, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg New York-London-Paris-Tokyo, 1986, S. 145.

Zusatzliteratur

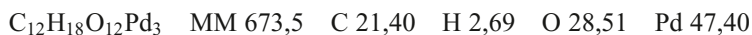
Bakhmutov, V. I.; Berry, J. F.; Cotton, F. A.; Ibragimov, S.; Murillo, C. A.: *Non trivial behavior of palladium(II)acetate*, Dalton Transactions **11** (2005), Nr. 11, S. 1989–1992.

Reaktionsgleichungen



Synthesevorschrift 0,1 mol (10,6 g) Palladiumpulver werden mit 250 ml wasserfreier Essigsäure und 6 ml konzentrierter Salpetersäure am Rückflusskühler im 500 ml-Kolben so lange zum gelinden Sieden erhitzt, bis die Entwicklung nitroser Gase beendet ist. Diese werden in Natronlauge absorbiert. Danach bleibt in der Regel etwas Palladium ungelöst zurück. Sollte das nicht der Fall sein, wird noch etwas Palladium zugesetzt und so lange erhitzt, bis die Entwicklung brauner Dämpfe beendet ist. Die siedende Lösung wird filtriert. Beim Erkalten fällt das Reaktionsprodukt aus, das nach mehrstündigem Stehen abfiltriert, mit Essigsäure und mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt 95 % der Theorie.

Eigenschaften



Braune-orange, an der Luft haltbare Kristalle, die sich bei 205 °C zersetzen. Der trimere Komplex löst sich in Acetonitril, Chloroform, Aceton, Diethylether u. a.

IR-Spektrum (KBr, cm^{-1}): 1.600 ($\nu_{\text{O} \cdots \text{C} \cdots \text{O}}$ symm.)vs; 1.430 vs($\nu_{\text{O} \cdots \text{C} \cdots \text{O}}$ -Bande asymm.); 1.350 w; 1.157 vw; 1.047 vw; 951 vw; 696 m; 625 vw

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm): 2.006(s)

Anwendung Der Komplex $[\{Pd^{II}(OOCCH_3)_2\}_3]$ wird in homogenkatalytischen Prozessen genutzt.

Präparat 3: Nickel(II)-diacetyldioxim, $NiC_8H_{14}N_4O_4$ (Tschugaeffs Reagens)

Literatur

Thiele, K.-H. (ff): *Lehrwerk Chemie AB 7, Reaktionsverhalten und Syntheseprinzipien*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1976, S. 204.

Zusatzliteratur

Tschugaeff, Leo: *Ueber ein neues, empfindliches Reagens auf Nickel*, Ber. Dtsch. Chem. Gesellsch. **38** (1905) Nr. 3, S. 2520–2522.

Li, D. X.; Xu, D. J.; Xu, Y. Z.: *Redetermination of bis(dimethylglyoximate-κ2-N, N') nickel(II)*, Acta Cryst. E Structure Reports Online E 59 (2003) 12, m1094–m1095.

Szabo, A.; Kovacs, A.: *Vibrational analysis of the bis(dimethylglyoximate)nickel(II)complex*, J. of Molec. Struct. (2003), S. 547–553; 651–653.

Vukomanovic, D. V.; Page, J. A.; van Loon, G. W.: *Voltammetric Reduction of Nickel and Cobalt Dimethylglyoximate*, Analyt. Chem. **68** (1996), Nr. 5, S. 829–833.

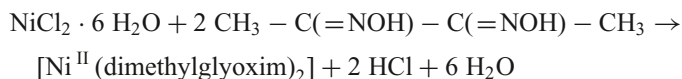
Westmore, J. B.; Fung, D. K.: *Mass spectrometry of vic-dioximate complexes of nickel, palladium and platinum*, Inorg. Chem. **22** (1983) Nr. 6, S. 902–907.

Atanasov, M.; Nikolov, G.: *Electronic spectra of planar chelate nickel(II)complexes*, Inorg. Chim. Acta **68** (1983), S. 15–23.

Nevedov, V. I.; Zumadilov, E. K.; Beyer, L.: *X-ray electron study of some nickel compounds*, Zhurn. Neorg. Khim. **23** (1978) Nr. 8, S. 2113–2120.

Caton, J. E.; Banks, C. V.: *Hydrogen bonding in some copper(II) and nickel(II) vic-dioximes*, Inorg. Chem. **6** (1967) Nr. 9, S. 1670–1675.

Reaktionsgleichung



Synthesevorschrift Man löst 0,01 mol (2,37 g) Nickel(II)-chlorid-hexahydrat, $NiCl_2 \cdot 6 H_2O$ in 150 ml Wasser, erhitzt zum Sieden, tropft ohne weitere Erwärmung unter Rühren einen Überschuss an Diacetyldioxim in Form einer 1 %igen alkoholischen Lösung hinzu, versetzt anschließend mit verdünntem Ammoniak, bis die Lösung deutlich nach Ammoniak riecht und erwärmt noch eine Stunde lang auf dem Wasserbad. Der Niederschlag wird durch eine Glasfritte abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet. Das erhaltene Nickel(II)-diacetyldioxim wird im Vakuum sublimiert. Dazu füllt man die Substanz in eine Vakuumsublimationsapparatur und lässt bei einem Druck von etwa 1 Torr die Temperatur mittels eines Metallbades langsam auf 230 °C ansteigen. Am Kühlrohr scheidet sich der Innerkomplex innerhalb von 1 bis 2 Stunden kristallin ab. Auf sorgfältige Einhaltung der angegebenen Temperatur ist zu achten, da sich der Komplex bereits bei 250 °C zersetzt.

Eigenschaften, Charakteristika

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{NiO}_4$ MM 288,9 C 33,26 H 4,88 N 19,39 Ni 20,32 O 22,15 %

Dunkelrote Kriställchen, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Ethanol, löslich in Aceton.

Präparat 4: Trisglycinato-chrom(III), $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_3]$

Literatur

Ley, H.; Ficken, K.: *Übere innere Komplexsalze des Platins und Chroms*, Ber. Dtsch. Chem. Gesellsch. **45** (1912), S. 377–382.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, VCH Weinheim 1963, 8. Aufl., Syst.-Nr. 52, Chrom-Teil A-L. 2, S. 654.

Zusatzliteratur

Khamis, A. F.; Ishankhodzaeva, M. M.; Parpiev, N. A.: *Coordination compounds of chromium(III) with glycine and glycine-glycine*, Intern. J. of Chem. **7** (1996) Nr. 1, S. 17–21.

Maksimiyuk, E. A.; Galbraikh, E. I.: *Infrared spectra of chromium(III)-glycine complexes*, Koord. Khim. **1** (1975) Nr. 10, S. 1394–1397.

Skinner, C. E.; Jones, M. M.: *Thermochemical properties of tris(glycinato)chromium(III) and tris(alaninato)chromium(III)*, Inorg. & Nucl. Chem. Letters **3** (1967) Nr. 5, S. 185–190.

Kita, E.; Marai H.; Muziol, T.; Lenart, K.: *Kinetic studies on chromium-glycinato complexes in acidic and alkaline media* Trans. Met. Chem. **36** (2011) Nr. 1, S. 35–44.

Wallace, W. M.; Hoggard, P. E.: *Electronic excitation spectroscopy and an angular-overlap-model analysis of fac-tris(glycinato)chromium(III)*, Inorg. Chem. **22** (1983) Nr. 3, S. 491–496.

Oki, H.; Otsuka, K.: *Chromium(III) complexes with amino acids. I. Chromium(III) complexes with glycine and di- α -amino acids*, Bull. of the Chem. Soc. Jpn. **49** (1976) Nr. 7, S. 1841–1844.

Mizuochi, H.; Uehara, A.; Kyuno, E.; Tsughiya, R.: *The Chromium(III) complexes with Natural α -Amino acids*, Bull Chem. Soc. Jpn. **44** (1971), S. 1555–1560

Reaktionsgleichung



Synthesevorschrift Wird 1 Mol von Chrom(III)-chlorid-Hexahydrat, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, mit 3 Mol Glycin in wässriger Lösung unter allmählichem Zusatz von 3 Mol Natriumhydroxid, NaOH, gekocht, so resultiert eine dunkelrote Lösung, aus der sich die größte Menge des violetten Salzes abscheidet. Die erhaltenen violetten Kristalle müssen noch in der Hitze abfiltriert werden, da sich sonst feine rote Kristalle beimischen, die dann nur schwer davon zu trennen sind. Nach dem Erkalten der Lösung scheidet sich ein weiterer Teil des violetten Salzes neben größeren roten Kristallen ab. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen werden die schwereren roten Kristalle von den leichteren violetten durch Schlämmen mit Alkohol getrennt und auf diese Weise beide analysenrein erhalten. Beide Produkte werden an der Luft getrocknet.

Eigenschaften Rote Kristalle: $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{CrN}_3\text{O}_7$ MM 292,2 C 24,55 H 4,83 Cr 17,80 N 14,38 O 38,33 %

IR-Spektrum $[\text{cm}^{-1}]$: 3.180–3.400 (NH_2 -str.); 1.600–1.650 (NH_2 -bend); 1.350–1.420 (COO -str.); 1.100–1.200 (CH_2 -def)

UV/Vis $[\times 10^3 \text{ cm}^{-1}]$ (lg ϵ) in 60 % H_2SO_4 : ν_1 18,6 (1,63); ν_2 25,0 (1,76); Reflexionsspektrum: ν_1 19,8; ν_2 26,0.

Violette Kristalle: $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{OH})] \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{CrN}_2\text{O}_6$ MM 234,1 C 20,25 H 4,31 Cr 22,21 N 11,96 O 41,00

Beide Salze sind in Wasser schwer löslich, ebenso in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Bei längerem Kochen mit Wasser geht der rote Komplex in den violetten, basischen Komplex über.

Anmerkung: Im Praktikum „Grundlagen der anorganischen Synthesechemie“ (Versuch K8, Institut für Anorganische Chemie, Universität Leipzig) [B10] wird die Durchführung der Synthese mit dem Einsatz von 0,52 g $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 5,6 g Glycin, sowie 0,3 g NaOH bei entsprechender Angleichung der übrigen Versuchsbedingungen empfohlen.

Präparat 5 Bis(acetylacetonato)-nickel(II), $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$

Literatur

Heyn, B.; Hipler, B.; Kreisel, G.; Schreer, H.; Walther, D.: *Anorganische Synthesechemie*, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg New York-London-Paris-Tokyo, 1986, S. 120/121.

Zusatzliteratur

Bullen, J.: *Trinuclear molecules in the crystal structure of bis(acetylacetonato)nickel(II)*, Nature **177** (1956) S. 537–538.

Shibata, S.; Kishita, M.; Kubo, M.: *Electron-diffraction investigation and magnetic measurements on nickel(II)bisacetylacetonato*, Nature **179** (1957) S. 320–321.

Lawson, K. E.: *Infrared absorption spectra of metal acetylacetonates*, Spectrochim. Acta **17** (1961) S. 248–258.

Reichert, C.; Westmore, J. B.: *Mass spectral studies of metal chelates. IV. Mass spectra, appearance potentials and coordinate bond energies of bis(acetylacetonato)metal(II) complexes of the first transition series*, Inorg. Chem. **8** (1969) Nr. 4, S. 1012–1014.

Perera, J. S.H. Q.; Frost, D. C. McDowell, C. A.: *X-ray photoelectron spectroscopy of cobalt(II), nickel(II), and copper(II) acetylacetonate vapors*, J. of Chem.Phys. **72** (1980) Nr. 9, S. 5151–5158.

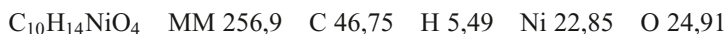
Reaktionsgleichungen

1. $\text{Ni}^{2+} + 2 \text{Hacac} + 2 \text{OH}^- \rightarrow [\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$
2. $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \rightarrow [\text{Ni}(\text{acac})_2] + 2 \text{H}_2\text{O}$

Synthesevorschrift

1. 0,5 mol (145 g) Nickel(II)-nitrat-hexahydrat, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, werden im 1 l-Dreihalskolben in 200 ml Wasser gelöst und mit 1 mol (100 g) Acetylaceton, Hacac, versetzt. Unter Rühren werden innerhalb von 45 min 1,05 mol (42 g) Natriumhydroxid in 200 ml Wasser zugetropft. Die Reaktionsmischung erwärmt sich, und nach kurzer Zeit beginnen hellblaue Kristalle des Bis(acetylacetonato)diaqua-nickel(II) auszufallen. Nach Beendigung der Zugabe von Natronlauge wird noch 30 min zum Sieden erhitzt, dann auf 5 °C abgekühlt und nach etwa 5 Stunden filtriert. Nach dem Waschen mit Wasser wird das Produkt an der Luft getrocknet. Die Ausbeute beträgt 92 % der Theorie.
2. Der wasserfreie Komplex ist hygroskopisch, daher am Ende unter Feuchtigkeitsausschluss arbeiten! Im 1 l-Dreihalskolben wird Bis(acetylacetonato)diaqua-nickel(II) mit 500 ml Toluol im Ölbad am Wasserabscheider so lange erhitzt, bis kein Wasser mehr übergeht. Während dieser etwa 6 bis 7 Stunden dauernden Reaktion löst sich die Komplexverbindung zu einer tiefgrünen Lösung, die unter Feuchtigkeitsausschluss filtriert wird. Nach Abdestillieren von etwa 400 ml Toluol bei Normaldruck wird weiteres Toluol bei 40 °C im Vakuum bis zur Bildung eines grünen Öls abdestilliert. Nach dem Erkalten werden unter Rühren 200 ml Ether eingetroppt. Dabei scheidet sich die Zielverbindung in feinkristalliner Form ab. Das Stehen über Nacht in der Kälte vervollständigt die Kristallisation. Nach der Filtration unter Feuchtigkeitsausschluss wird das Präparat mit 50 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 83 % bezogen auf Nickel(II).

Eigenschaften



Grünes, mikrokristallines Pulver, sehr gut löslich in Benzen, Toluol, Chloroform; unlöslich in Wasser. Trimere, oktaedrische Struktur.

UV/VIS-Spektrum (n-Hexan): 34 000 ($\lg \epsilon = 4.55$); 24 400 (4.1); 15 500 (0.63); 9 100 (0.50)

Magnetisches Verhalten: $\mu_{\text{eff}} = 3.2 \text{ B.M. (20 °C)}$

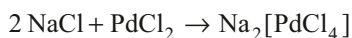
Anmerkung: Im Praktikum „Grundlagen der anorganischen Synthesechemie“ (Versuch K7, Institut für Anorganische Chemie, Universität Leipzig) wird die Durchführung der Synthese mit dem Einsatz von 1 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; 0,7 g Hacac; und 7 ml von 1 m NaOH (1,2 g/30 ml) bei entsprechender Angleichung der übrigen Versuchsbedingungen empfohlen [B10].

Präparat 6: Natriumtetrachloropalladat(II), $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ **Literatur**

Brauer, G.: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 2. Band, Friedrich-Enke-Verlag Stuttgart, 1962 S. 1378.

Zusatzliteratur

Schroeder, L.; Keller, H. L.: *Preparation and crystal structure of sodium tetrachloropalladate(2-)*; J. of Less-Common Metals **153** (1989) Nr. 1, S. 35–41.

Reaktionsgleichung

Synthesevorschrift Man mischt wässrige Lösungen von 0,1 mol (17,73 g) Palladium(II)-chlorid, PdCl_2 , und 0,2 mol (11,69) Natriumchlorid, NaCl , im stöchiometrischen Verhältnis 1:2 undengt anschließend langsam zur Trockene ein.

Eigenschaften

Braune Kristalle, hygroskopisch, löslich in Ethanol.

Anmerkung: Natriumtetrachloropalladat(II) ist eine der wenigen Palladiumverbindungen, die in Ethanol löslich sind. Deshalb ist der Komplex ein häufig genutztes Edukt für die Synthese anderer Palladium(II)-Komplexe mit organischen Liganden in organischen Lösungsmitteln

Präparat 7: Ammoniumhexachlorotitanat(IV), $(\text{NH}_4)_2[\text{TiCl}_6]$ **Literatur**

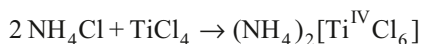
Thiele, K.-H. (ff): *Lehrwerk Chemie AB 7, Reaktionsverhalten und Syntheseprinzipien*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1976, S. 199.

Zusatzliteratur

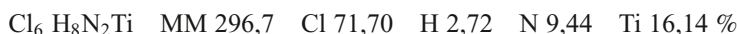
Brauer, G. (Hg): *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Band 2, Ferdinand-Enke-Verlag Stuttgart, 1978, S. 1347.

Rosenheim, A.; Schütte, O.: *Über Doppelverbindungen des vierwertigen Titans*, Z. Anorg. Allg. Chem. **26** (1901) Nr. 1, S. 239–257.

Seidl, W.; Fischer, W.: *Die Löslichkeit einiger Chloride und Doppelchloride in wässriger Salzsäure als Grundlage von Trennungen*, Z. Anorg. Allg. Chem. **247** (1941) Nr. 4, S. 367–383.

Reaktionsgleichung

Synthesevorschrift In einem 500 ml- Dreihalskolben mit Rührer sowie Gaszuführung und -abführung wird unter Kühlung mit einem Eis/Wasser-Gemisch unter kräftigem Rühren Chlorwasserstoff, HCl, auf eine Lösung von 0,05 mol (9,5 g) Titan(IV)-chlorid, TiCl₄, und 0,12 mol (6,4 g) Ammoniumchlorid, NH₄Cl, in 150 ml konzentrierter Salzsäure geleitet. Das HCl-Gas darf nicht in die Lösung eingeleitet werden wegen der Gefahr der Verstopfung des Einleitungsrohres! Nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung von groben Kristallen des Ammoniumhexachlorotitanats(IV). Man unterbricht die Gaszufuhr, rührt eine weitere Stunde lang, saugt danach die Kristalle auf einer Glasfilterplatte ab, entfernt anhaftende Mutterlauge durch Abpressen zwischen Filterpapier und trocknet im Exsikkator über einem basischen Trockenmittel. Die Ausbeute beträgt ca. 60 % der Theorie.

Eigenschaften

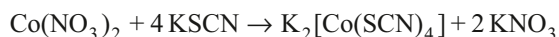
Gelbe oktaedrische Kristalle, isotyp mit K₂[PtCl₆]. Raumgruppe Fm3m (a = 9,889 Å). In salzsäurefeuchtem Zustand im geschlossenen Gefäß unbegrenzt haltbar, zersetzt es sich bei Auswaschen mit wasserfreiem Ether und Trocknen im Vakuumexsikkator über konz. H₂SO₄ unter starker HCl-Abgabe. An feuchter Luft entsteht ein weißes Hydrolyseprodukt, das in Wasser löslich ist.

Präparat 8: Kaliumtetrathiocyanatocobaltat(II), K₂[Co(SCN)₄]**Literatur**

Thiele, K.-H.(ff): *Lehrwerk Chemie AB 7, Reaktionsverhalten und Syntheseprinzipien*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1976, S. 200.

Zusatzliteratur

Buscraons, F.; Paraira, M.: *Detection of oxygen in organic compounds with potassium tetrathiocyanatocobaltate(II)*, *Analyt. Chim. Acta* **37** (1967), Nr. 4, S. 490–496.

Reaktionsgleichung

Synthesevorschrift Man löst 0,05 mol (14,5 g) Co(NO₃)₂·6H₂O und knapp 0,2 mol (19 g) Kaliumthiocyanat, KSCN, in der Hitze in möglichst wenig Wasser. Beim Abkühlen der konzentrierten Lösung scheidet sich Kaliumnitrat aus, das nach 2 Stunden abgesaugt und

mit 50 ml Amylalkohol nachgewaschen wird. Das Flüssigkeitsgemisch des Filtrats schüttelt man in einem Schütteltrichter kräftig, trennt die beiden tiefblauen Schichten voneinander und extrahiert die wässrige Schicht erneut mit 15 ml Amylalkohol. Die alkoholische Phase wird durch Umgießen in trockne Bechergläser von noch anhaftenden Wassertröpfchen abgetrennt. Nunmehr destilliert man etwa 10 ml Amylalkohol ab, gibt 80 ml niedrig siedendes Ligroin zum erkalteten Destillationsrückstand, saugt die ausfallenden Kristalle ab, wäscht diese mit Ligroin und trocknet im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure. Die Ausbeute beträgt etwa 60 % der Theorie.

Eigenschaften

C₄CoK₂N₄S₄ MM 368,8 C 13,00 Co 15,95 K 21,17 N 15,16 S 34,72

Dunkelblaue Nadelchen; löslich in Äthern und höheren Alkoholen. Durch Wasser erfolgt Zersetzung des Komplexes.

Präparat 9: Kaliumtetracyanatocobaltat(II), K₂ [Co(OCN)₄]

Literatur

Heyn, B.; Hipler, B.; Kreisel, G.; Schreer, H.; Walther, D.: *Anorganische Synthesechemie-ein integriertes Praktikum*, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg New York-London-Paris-Tokyo, 1987, S. 108.

Zusatzliteratur

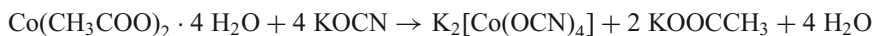
Mosha, D. M. S.; Nicholls, D.: *Cobalt(II)cyanide and its complexes with water, ammonia and cyanide ions*, Inorg. Chim. Acta **38** (1980) Nr. 1, S. 127–130.

Muessig, B.: *Darstellung einiger Metallkomplexe*, Praxis der Naturwissenschaften **23** (1974) Nr. 2, S. 46–47.

Tsivadze, A. Y.; Tsintsadse, G. V.; Kharitonov, Y. Y.; Golub, A. M.; Mamulashvili, A. M.: *Infrared absorption spectra of some inorganic cyanates*, Zhurn. Neorg. Khim. **15** (1970) Nr. 7, S. 1818–1824.

Forster, D.; Goodgame, D. M. L.: *Vibrational spectra of pseudohalogenide complexes I. Tetrahedral isocyanate complexes*, J. of the Chem. Soc. **1965**, S. 262–267.

Reaktionsgleichung



Synthesevorschrift Vor Beginn der Synthese des Komplexes ist Kaliumcyanat, KOCN, so nicht im Chemikaliendepot vorrätig, aus Kaliumcyanid, KCN, nach einer Vorschrift der o.g. Autoren, herzustellen [B5, S. 107].

Man löst 0.02 mol (3,5 g) Cobalt(II)-acetat-tetrahydrat, Co(CH₃COO)₂·4H₂O, in 50 ml Wasser auf und gibt eine Lösung von 0.08 mol (6,4 g) Kaliumcyanat, KOCN, in 50 ml Wasser zu. Aus der entstandenen intensiv blauen Lösung scheidet sich das Kaliumtetracyanatoco-

baltat(II), $\text{K}_2\text{Co}(\text{OCN})_4$, in Form großer, dunkelblauer, quadratisch geformter Kristalle ab, die abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden. Die Ausbeute beträgt 80 % der Theorie.

Eigenschaften

$\text{C}_4\text{CoK}_2\text{N}_4\text{O}_4$ MM 305,2 C 15,75 Co 19,31 K 25,62 N 18,36 O 20,97

Dunkelblaue, quadratisch geformte Kristalle.

Anmerkung: Im Praktikum „Grundlagen der anorganischen Synthesechemie“ (Versuch K10, Institut für Anorganische Chemie, Universität Leipzig) wird die Durchführung der Synthese mit dem Einsatz von 0,88 g $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und 1,5 g KOCN bei entsprechender Angleichung der übrigen Versuchsbedingungen empfohlen [B10].

Präparat 10 Kaliumtricyanatocuprat(II), $\text{K}[\text{Cu}(\text{OCN})_3]$

Literatur:

Heyn, B.; Hipler, B.; Kreisel, G.; Schreer, H.; Walther, D.: *Anorganische Synthesechemie-ein integriertes Praktikum*, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg New York-London-Paris-Tokyo, 1987, S. 109.

Zusatzliteratur:

Soderback, E.: *Metal cyanates*, Acta Chem. Scand. **11** (1957) S. 1622–1634.

D'Agnano, A.; Gargano, M.; Malitesta, C.; Ravasio, N.; Sabbatini, L.: *X-ray photoelectron spectroscopy insight into the coordination modes of cyanate in copper(II) complexes*, J. of Electr. Spectr. & Relat. Phen. **53** (1991) Nr. 4, S. 213–224.

Tsivadze, A. Y.; Tsintsadse, G. V.; Kharitonov, Y. Y.; Golub, A. M.; Mamulashvili, A. M.: *Infrared absorption spectra of some inorganic cyanates*, Zhurn. Neorg. Khim. **15** (1970) Nr. 7, S. 1818–1824.

Reaktionsgleichung:



Synthesevorschrift: Vor Beginn der Synthese des Komplexes ist Kaliumcyanat, KOCN, so nicht im Chemikaliendepot vorrätig, aus Kaliumcyanid, KCN, nach einer Vorschrift der o. g. Autoren B. Heyn u. a., S. 107, herzustellen.

0,02 mol (5,0 g) Kupfersulfat-pentahydrat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, werden in 50 ml Wasser gelöst. Dazu gibt man tropfenweise eine Lösung von 0,06 mol (4,9 g) Kaliumcyanat, KOCN, in 50 ml carbonatfreiem Wasser. Dabei fällt das Zielprodukt in Form hellgrüner, seidiger Kristalle aus. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen ist die Verbindung an der Luft beständig. Die Ausbeute beträgt 85 % der Theorie.

Eigenschaften:

$\text{C}_3\text{CuKN}_3\text{O}_3$ MM 228,7 C 15,76 Cu 27,79 K 17,10 N 18,37 O 20,99 %

Hellgrüne Kristalle. IR-Spektrum: $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = 2.240 \text{ cm}^{-1}$

Anmerkung: Im Praktikum „Grundlagen der anorganischen Synthesechemie“ (Versuch K16, Institut für Anorganische Chemie, Universität Leipzig) wird die Durchführung der Synthese mit dem Einsatz von 1,0 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und 1,0 g KOCN bei entsprechender Angleichung der übrigen Versuchsbedingungen empfohlen [B10].

Präparat 11: Bis(tetraethylammonium)tetrachlorcuprat(II), $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_4]$ **Literatur:**

Gill, N. S.; Taylor, F. B.: *Tetrahalo Complexes of Dipositive Metals in the First Transition Series*, Inorg. Synth. **IX** (1967), S. 136–142.

Zusatzliteratur:

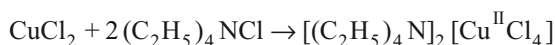
Choi, S.; Larrabee, J. A.: *Thermochromic tetrachlorocuprate(II): An advanced integrated laboratory*, J. Chem. Educ. **66** (1989) Nr. 9, S. 774–776.

Bencini, A.; Benelli, C.; Gatteschi, D.: *Nature of the phase transition in $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{MCl}_4$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Cu}$)*, Inorg. Chem. **19** (1980) Nr. 6, S. 1632–1634.

Mahhoui, A.; Lapasset, J.; Moret, J. Saint-Gregoire, P.: *Structure of $(\text{TEA})_2\text{CuCl}_4$ and hydration*, Zeitschr. f. Kristallographie **210** (1995) Nr. 2, S. 125–128.

Amirthaganesan, G.; Kandhaswamy, M. A.: *Synthesis and thermal phase transition and FTIR spectral characterization of tetraethylammonium tetrachlorocuprate(II) crystals*, Cryst. Res. and Techn. **42** (2007) Nr. 8, S. 773–777.

Doyle, K.; Tran, H.; Baldoni-Olivencia, M.; Karabulut, M.; Hoggard, P. E.: *Photocatalytic Degradation of Dichloromethane by Chlorocuprate(II)Ions*, Inorg. Chem. **47** (2008) Nr. 15, S. 7029–7034.

Reaktionsgleichung:

Synthesevorschrift: Lösungen von 0,005 mol (0,85 g) Kupfer(II)-chlorid-dihydrat, $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, in 5 ml absolutem Ethanol und 0,01 mol (1,84 g) Tetraethylammonium-chlorid-hydrat, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, in 5 ml heißem absolutem Ethanol werden gemischt und die Mischung für einige Minuten am Sieden gehalten. Danach wird auf Raumtemperatur abgekühlt, einige Zeit stehen gelassen, und die ausgefallenen gelben Kristalle werden abfiltriert. Die Umkristallisation erfolgt aus absolutem Ethanol. Die Ausbeute beträgt 94 % der Theorie (2,1 g).

Eigenschaften:

$\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{Cl}_4\text{CuN}_2$ MM 463,1 C 41,25 H 8,65 Cl 30,44 Cu 13,64 N 6,01 %

Gelbe Kristalle, Zellparameter: $a = b = 14,32 \text{ \AA}$; $c = 12,70 \text{ \AA}$

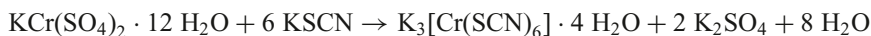
Präparat 12: Kaliumhexathiocyanatochromat(III), $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$ **Literatur:**

Brauer, G.: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand-Enke-Verlag Stuttgart, 1981, Bd III, S. 1515.

Zusatzliteratur:

Roesler, J.: *Ueber einige Chromidschwefelcyanverbindungen*, Liebigs Ann. Chem. **141** (1867), Nr. 2, S. 185–187.

Blasius, E.; Mernke, E.: *Darstellung, Isolierung und Charakterisierung von Gemischtligandkomplexen Thiocyanato(1,3-diaminopropan)chromium(III)*, Zeitschr. Anorg. Allg. Chem. **509** (1984) S. 167–173.

Reaktionsgleichung:

Synthesevorschrift: Man erhitzt eine mäßig konzentrierte wässrige Lösung von 6 Teilen Kaliumrhodanid, KSCN, und 5 Teilen Chromalaun, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, 2 Stunden auf dem siedenden Wasserbad und dampft dann in einer Schale so weit ein, bis das Ganze beim Erkalten zu einer roten Kristallmasse erstarrt. Diese wird mit absolutem Ethanol extrahiert, in dem sich Kaliumhexathiocyanatochromat(III), $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$, sehr leicht löst, während Kaliumsulfat, K_2SO_4 , zurückbleibt. Nach dem Eindampfen der filtrierten Alkoholextrakte kristallisiert man das Komplexsalz noch mehrmals aus Ethanol um.

Eigenschaften:

$\text{C}_6\text{CrK}_3\text{N}_6\text{S}_6$ MM 517,8 C 13,92 Cr 10,04 K 22,65 N 16,23 S 37,16 %

Glänzende Kristalle, die im auffallenden Licht dunkelrot-violett, im durchscheinenden granatroten aussehen. Die Komplexverbindung ist an der Luft stabil und verliert erst bei 110°C das Kristallwasser. 1 Teil löst sich in 0,72 Teilen Wasser und in 0,94 Teilen Ethanol.

Anmerkung: Im Praktikum „Grundlagen der anorganischen Synthesechemie“ ([B10], Versuch K9, Institut für Anorganische Chemie, Universität Leipzig) wird die Durchführung der Synthese mit dem Einsatz von 1,0 g $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ und 1,2 g KSCN sowie 30 ml Methanol bei entsprechender Angleichung der übrigen Versuchsbedingungen empfohlen.

Präparat 13: Bis(methylxanthogenato)-nickel(II), $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{COCH}_3)_2]$ **Literatur:**

Heyn, B.; Hipler, B.; Kreisel, G.; Schreer, H.; Walther, D.: *Anorganische Synthesechemie-ein integriertes Praktikum*, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg New York-London-Paris-Tokyo, 1987, S. 139/40.

Zusatzliteratur:

Cox, M. J.; Tiekinck, E. R. T.: *The crystal and molecular structure of some nickel(II) bis(O-alkyldithiocarbonate)s and nickel(II) bis(N, N-dialkyldithiocarbamate)s. An evaluation of the coordination potential of 1,1- dithiolate ligands in their nickel(II)complexes*, Zeitschr. f. Kristallgr. **214** (1999), Nr. 4, S. 242–250.

Tesic, Z. Lj.; Janjic, T. J.; Celap, M. B.: *Thin-layer chromatography on silica gel of a homologous series of bis(alkylxanthato)nickel(II)complexes*, J. of Chromatogr. **628** (1993), Nr. 1, S. 148–152.

Watt, G.; McCormick, B. J.: *The synthesis and characterization of methyl and ethylxanthato complexes of Pt(II), Pd(II), Ni(II), Cr(III), and Co(III)*, J. Inorg. & Nucl. Chem. **27** (1965) Nr. 4, S. 898–900.

Perpinan, M. F.; Ballester, L.; Gonzalez-Casso, M. E.; Santos, A.: *Reactions between bis(O-alkyldithiocarbonato)nickel(II)complexes and phosphines. Formation of a dithiocarbonate complex of nickel(II): $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CO})(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)_2]$* , Journ. of the Chem. Soc. Dalton Trans. **1987** (2), S. 281–284.

Payne, R.; Magee, R. J.; Liesegang, J.: *Infrared and x-ray photoelectron spectroscopy of some transition metal dithiocarbamates and xanthates*, J. Electr. Spectr. & Rel. Phen. **35** (1985) Nr. 1–2, S. 113–130.

Reaktionsgleichungen:

- $\text{KOH} + \text{CS}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCS}_2\text{K} + \text{H}_2\text{O}$
- $2 \text{CH}_3\text{OCS}_2\text{K} + \text{Ni}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Ni}(\text{S}_2\text{COCH}_3)_2] + 2 \text{CH}_3\text{COOK} + 4 \text{H}_2\text{O}$

Synthesevorschriften: 1. *Kaliummethylxanthogenat*, $\text{CH}_3\text{OCS}_2\text{K}$

0,2 mol (11,2 g) Kaliumhydroxid, KOH, werden vorsichtig fein gepulvert. Das Pulver wird bei Raumtemperatur in ca. 150 ml Methanol aufgenommen. Nach dem Abkühlen auf 10 °C werden unter Rühren in einem 250 ml-Dreihalskolben 0,2 mol (15,2 g) Schwefelkohlenstoff, CS₂, (Vorsicht!), im Verlaufe von 30 min zugetropft. Dann wird noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, und anschließend werden 20 ml Diethylether zugefügt. Das ausgefallene Kaliumsalz wird abfiltriert, mit Diethylether gewaschen, getrocknet und aus 100 ml Ethanol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 95 %, bezogen auf Schwefelkohlenstoff.

Eigenschaften: Hellgelbe, nadelförmige Kristalle, nur mäßig löslich in polaren Lösungsmitteln, unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln.

2. *Bis(methylxanthogenato)-nickel(II)*, $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{COCH}_3)_2]$

0,15 mol (22 g) Kaliummethylxanthogenat, CH₃OCS₂K, werden in 150 ml einer Mischung aus 80 % Methanol und 20 % Wasser gelöst. Unter ständigem Rühren wird eine methanolische Lösung von 0,075 mol (12,5 g) Nickel(II)-acetat-tetrahydrat,

$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, bei Raumtemperatur zugetropft. Die Reaktionsmischung verfärbt sich sofort, und es fällt ein dunkler Niederschlag aus. Nach zweistündigem Rühren wird der Niederschlag auf der Fritte gesammelt und mit Methanol gewaschen. Der Rückstand wird aus 100 ml Diethylether umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 70 %, bezogen auf das Nickelsalz.

Eigenschaften:

$\text{C}_4\text{H}_6\text{NiO}_2\text{S}_4$ MM 273,0 C 17,60 H 2,21 Ni 21,50 O 11,72 S 46,97 %

Braun, diamagnetisch, monomer, quadratisch-planar, löslich in zahlreichen organischen Lösungsmitteln, zerfällt leicht beim Erhitzen.

2.2.1.3 Metallsalz/Neutralligand

Präparat 14: Dibromo-bis(triphenylphosphan)-nickel(II), $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}_2\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}\}_2]$

Literatur

Heyn, B.; Hipler, B.; Kreisel, G.; Schreer, H.; Walther, D.: *Anorganische Synthesechemie-ein integriertes Praktikum*, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg New York-London-Paris-Tokyo, 1987, S. 104.

Zusatzliteratur

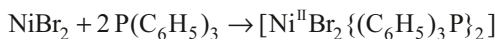
Davis, J. E.; Gerloch, M.; Phillips, D. J.: *Phosphine π -acceptor properties in dihalo(triphenylphosphine) nickel(II) and -cobalt(II)*, J. of the Chem. Soc. Dalton Trans. **1979**, S. 1836–1842.

Jarvis, J. A. J.; Mais, R. H. B.; Owston, P. G.: *Stereochemistry of complexes of nickel(II). II. The crystal and molecular structure of dibromobis(triphenylphosphine)nickel(II)*, J. of the Chem. Soc. A **1968** (7), S. 1473–1486.

Ferraro, J. R.; Wang, J. T.; Udovich, K.; Nakamoto, K.; Quattrochi, A.: *Low-frequency infrared spectra of planar and tetrahedral nickel bromide complexes of diphenylalkylphosphines*, Inorg. Chem. **9** (1970) Nr. 12, S. 2675–2678.

La Lancette, E. A.; Eaton, D. R.: *Nuclear magnetic resonance contact shifts in bis(triphenylphosphine) nickel(II)halides. Evidence for $d_{\pi}^-d_{\pi}^-$ -bonding between nickel and phosphorus*, J. Amer. Chem. Soc. **86** (1964) Nr. 23, S. 5145–5148.

Reaktionsgleichung



Synthesevorschrift Wasserfreies Nickel(II)-bromid, NiBr_2 , wird durch Reaktion von Nickel(II)-carbonat, NiCO_3 , mit Bromwasserstoffsäure, HBr , entsprechend der Gleichung



erhalten.

In einem 500 ml-Zweihals-Rundkolben werden 0,09 mol (19,7 g) NiBr_2 mit 200 ml n-Butanol und 0,18 mol (47,2 g) Triphenylphosphan, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, gemischt. Diese Mischung wird zwei Stunden am Rückfluss gehalten. Danach wird auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei sich Kristalle bilden. Diese werden abfiltriert. Es kann aus Ethanol umkristallisiert werden. Die Ausbeute beträgt 54 % (bezogen auf NiBr_2).

Eigenschaften

$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{NiP}_2$ MM 743,1 C 58,19 H 4,07 Br 21,51 Ni 7,90 P 8,34 %

Dunkelgrüne, nadelförmige Kristalle. Schmelzpunkt: 221–222 °C; löslich in Tetrahydrofuran, Benzen und n-Butanol. Der Komplex zersetzt sich in Methanol unter Freisetzung von Triphenylphosphan. Das effektive magnetische Moment beträgt: $\mu_{\text{eff}} = 3.22$ B.M.

Anwendung Der Komplex dient als Katalysator für die Dimerisierung von 1,3-Butadien zu *E*, *E'*-1.3.6-Octatrien.

Präparat 15: Hexamminnickel(II)-chlorid, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$

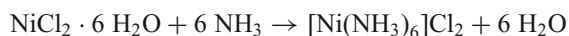
Literatur

Wiskamp, V.: *Umweltfreundlicher Versuche im Anorganisch-Analytischen Praktikum*, VCH Weinheim, 1995, S. 47.

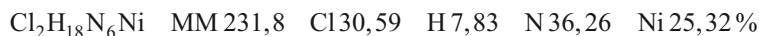
Zusatzliteratur

Adams, D. M.; Payne, S. J.: *Spectroscopy at very high pressures. Part IX. Far infrared spectra of some hexaammine complexes of nickel(II) and cobalt(III)*, Inorg. Chim. Acta **19** (1976) Nr. 3, L49–L50.
Paduan, F. A.; Oliveira, N. F.: *Magnetic transition in nickel(II)hexaammine bromide and nickel(II) hexaammine chloride up to 75 K*, Solid State Commun. **15** (1974) Nr. 7, S. 1167–1170.

Reaktionsgleichung



Synthesevorschrift 0,02 mol (5 g) Nickel(II)-chlorid-hexahydrat, $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, werden in einem Becherglas in 3 bis 4 ml Wasser gelöst. Dann werden 5 ml einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung hinzugefügt, anschließend 10 ml konz. Ammoniak-Lösung. Dabei erwärmt sich die Lösung stark und färbt sich dunkelblau. Es wird eine Stunde in ein Eisbad (oder über Nacht in den Kühlschrank) gestellt. Die gebildeten Kristalle werden abgesaugt, mit wenig eisgekühlter konz. Ammoniak-Lösung gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Eigenschaften

FIR-Spektrum $\nu_3 = 335 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_4 = 216 \text{ cm}^{-1}$ (290 K)

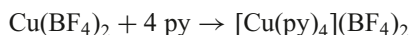
Anmerkung: Im Praktikum „Grundlagen der anorganischen Synthesechemie“ (Versuch K3b, Institut für Anorganische Chemie, Universität Leipzig) wird die Durchführung der Synthese mit dem Einsatz von 2 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 0,4 g NH_4Cl bei entsprechender Angleichung der übrigen Versuchsbedingungen empfohlen [B10].

Präparat 16: Tetrapyridinkupfer(II)tetrafluorborat, $[\text{Cu}(\text{py})_4](\text{BF}_4)_2$ **Literatur**

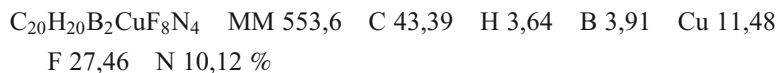
Praktikumsanleitung „Grundlagen der anorganischen Synthesechemie“ (K4), Institut für Anorganische Chemie, Universität Leipzig [B10].

Zusatzliteratur

Brown, D. H.; Nuttal, R. H.; McAvoy, J.; Sharp, D. W. A.: *Pyridine, γ -picoline and quinoline complexes of transition metal perchlorates and tetrafluoroborates*, J. of the Chem. Soc. A 7 (1966), S. 892–896.

Reaktionsgleichung

Synthesevorschrift In einem Becherglas werden 0,056 mol (1,24 g) Kupfer(II)-carbonat vorgelegt und mit gerade soviel 0,02 mol (ca. 3 ml) Tetrafluoborsäure, HBF_4 , versetzt, bis eine klare Lösung entsteht. Unter ständigen Rühren werden nun ca. 6 ml (75 mmol) Pyridin tropfenweise zugegeben, wobei das Tetrapyridinkupfer(II)-tetrafluorborat sofort ausfällt. Die blau bis purpurfarbenen Kristalle werden abgesaugt und mit Ethanol gewaschen.

Eigenschaften

$\mu_{\text{eff}} = 1,78 \text{ BM}$; UV/Vis (Reflexionsspektrum; $[\text{cm}^{-1} \times 10^{-3}]$) 17,4.

IR-Spektrum $[\text{cm}^{-1}]$: 1.070, 975, 634, 517, 437, 428, 285, 264

Präparat 17: Tetramminkupfer(II)-sulfat-hydrat, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **Literatur**

Wiskamp, V.: Umweltfreundliche Versuche im Anorganisch-Analytischen Praktikum, VCH Weinheim, 1995, S. 55.

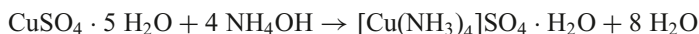
Zusatzliteratur

Simon, A.; Knauer, H.: *Die Hydrate von Cobalt, Nickel und Kupfer*, Z. Anorg. Allg. Chem. **242** (1939), Nr. 4, S. 375–392.

Fritz, J. J.; Pinch, H. L.: *Heat capacity and magnetic susceptibility of copper(II)tetrammine sulfate monohydrate from 1,3 to 24 K*, J. Amer. Chem. Soc. **79** (1957), Nr. 14, S. 3644–3646.

Mazzi, F.: *The crystal structure of cupric tetrammine sulfate monohydrate, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$* , Acta Cryst. **8** (1955) S. 137–141.

Morosin, B.: *Crystal structures of copper tetrammine complexes. I. $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4 \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4 \text{SeO}_4$* , Acta Cryst. B **25** (1969) S. 19–30.

Reaktionsgleichung

Synthesevorschrift 0,02 mol (5 g) Kupfer(II)sulfat-pentahydrat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, werden unter Erwärmen in 10 ml dest. Wasser gelöst und mit 20 ml konz. Ammoniaklösung versetzt. Ein intermediär sich bildender Niederschlag von Kupfer(II)-hydroxid geht wieder in Lösung. Die klare, tiefblaue Lösung wird langsam unter Rühren in 30 ml Ethanol eingetragen. Tetramminkupfer(II)-sulfat-hydrat, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, fällt in Form blauer Kristalle aus. Man lässt 15 min zur Vervollständigung der Kristallisation stehen, saugt den Niederschlag ab und wäscht ihn mit jeweils 5 ml Ethanol. Dann saugt man 10 min lang Luft durch den Filterkuchen, wonach er ausreichend trocken ist.

Eigenschaften:

Raumgruppe: Pnam; Gitterkonstanten: $a = 10,31$, $b = 10,26$, $c = 7,40$ $\beta = 104,43^\circ$; 4 NH_3 -Liganden sind nahezu planar um das Cu-Atom angeordnet; geringste Distanz zwischen den Cu-Atomen im Gitter: 5,3 Å

Anmerkung: Im Praktikum „Grundlagen der anorganischen Synthesechemie“ (Versuch K14 a, Institut für Anorganische Chemie, Universität Leipzig) wird die Durchführung der Synthese mit dem Einsatz von 1,01 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und 4 ml konz. Ammoniak bei entsprechender Angleichung der übrigen Versuchsbedingungen empfohlen [B10].

Präparat 18: Tris(ethylendiamin)nickel(II)-chlorid-dihydrat, $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Literatur

State, H. M.: *Bis(ethylenediamine)nickel(II)chloride, Tris(ethylendiamine)nickel(II)-chloride-2-Hydrate; Tris(propylenediamine)nickel(II)chloride 2-Hydrate*, Inorg. Synth. **VI** (1960) S. 198–199.

Zusatzliteratur:

Werner, A.; Spruck, W.; Megerle, W.; Pastor, J.: *Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen XVIII. Mitteilung. Über Äthylendiamin- und Propylendiamin-Verbindungen von Salzen zweiwertiger Metalle.*, Z. Anorg. Allg. Chem. **21** (1899) Nr. 1, S. 201–242 (S. 212).

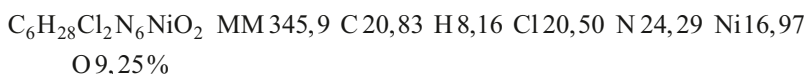
Kurnakov, N. S.: *Über die Äthylenverbindungen des Nickels*, Z. Anorg. Allg. Chem. **22** (1900) Nr. 1, S. 466–470.

Reaktionsgleichung



Synthesevorschrift 28 g 70 %iges, wässriges Ethylendiamin, en, wird zu einer Lösung von 0,1 mol (23,8 g) Nickel(II)-chlorid-hexahydrat, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in 100 bis 150 ml Wasser gegeben. Die purpurfarbene Lösung wird auf ein Volumen von 60 bis 70 ml eingengt. Zwei Tropfen von Ethylendiamin werden noch hinzugefügt und die Lösung in ein Eisbad gestellt. Die orchideenfarbenen Kristalle werden abgesaugt, zweimal mit 95 %igem Ethanol gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute beträgt 80 % der Theorie (28,6 g). Durch Behandeln der Mutterlauge mit Ethanol und Kühlen lässt sich die Ausbeute noch erhöhen.

Eigenschaften



Violett-orchideenfarbene kleine, säulenförmige Kristalle. Bei Einsatz eines Überschusses an Ethylendiamin können bis zu 1 cm lange rhombische Blättchen erhalten werden. Magnetisches Moment: 3,02 B.M. Leicht löslich in Wasser. Mit Salzsäure findet Zersetzung unter Bildung von Nickel(II)-chlorid und Ethylendiaminhydrochlorid statt. Das Hydratwasser wird bei Erhitzen auf 105 °C abgegeben, wobei das violett-rosafarbene wasserfreie Produkt entsteht. Mit $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ fällt braungelbes $[\text{Ni}(\text{en})_3][\text{PtCl}_6]$ aus.

Präparat 19: Tris(ethylendiamin)-chrom(III)-sulfat, $[\text{Cr}(\text{en})_3]_2(\text{SO}_4)_3$, und Tris(ethylendiamin)-chrom(III)-chlorid-trihydrat-hemihydrat, $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$

Literatur

Thiele, K.-H.(ff): *Lehrwerk Chemie AB 7, Reaktionsverhalten und Syntheseprinzipien*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1976, S. 201/202.

Rollinson, C. L.; Baylar, J. C. Jr.: Inorg. Synth. **II** (1946), S. 196–200.

Reaktionsgleichungen

1. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 6 \text{ en} \rightarrow [\text{Cr}(\text{en})_3]_2(\text{SO}_4)_3$
2. $[\text{Cr}(\text{en})_3]_2(\text{SO}_4)_3 + 6 \text{ HCl} + 3,5 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 [\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3,5 \text{ H}_2\text{O} + 3 \text{ H}_2\text{SO}_4$

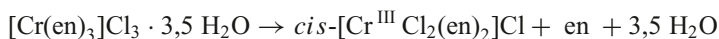
Synthesevorschriften *Tris(ethylendiamin)chrom(III)-sulfat*, $[\text{Cr}(\text{en})_3]_2(\text{SO}_4)_3$

In einem Trockenschrank erhitzt man 3 bis 4 Tage lang 0,12 mol (35,1 g) Chrom(III)-sulfat, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Von Zeit zu Zeit wird die Substanz pulverisiert und danach das Erhitzen fortgesetzt, bis wasserfreies Chrom(III)-sulfat vorliegt (Gewichtskontrolle!). 0,1 mol (29,2 g) wasserfreies Chrom(III)-sulfat wird in einem Kolben mit aufgesetztem Lufterkühler mit 0,6 mol (36 g) wasserfreiem Ethylendiamin, en, [zur Entwässerung erhitzt man 50 g handelsübliches en mit 25 g Natriumhydroxid 5 Stunden lang auf dem siedenden Wasserbad, trennt danach die obere Schicht ab, erhitzt nochmals mit Natriumhydroxid, trennt abermals ab und destilliert: Siedep.: 116–118 °C] auf einem Wasserbad erhitzt, wobei das Chromsulfat seine leuchtende grüne Farbe verliert. Falls die Reaktion nicht innerhalb einer Stunde eintritt, wird ein Tropfen Wasser hinzugefügt. Der Kolben wird häufig geschüttelt, um die Reaktionspartner in engen Kontakt zu bringen. Sobald eine feste braune Masse entstanden ist, erwärmt man diese noch weitere 2 Stunden lang, pulverisiert das gebildete Tris(ethylendiamin)-chrom(III)-sulfat nach dem Abkühlen, wäscht es mit Ethanol und trocknet es an der Luft. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

*Tris(ethylendiamin)-chrom(III)-chlorid-trihydrat-hemihydrat*, $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3,5 \text{ H}_2\text{O}$

0,05 mol (37,6 g) Tris(ethylendiamin)chrom(III)-sulfat, $[\text{Cr}(\text{en})_3]_2(\text{SO}_4)_3$, werden in 35 ml 5 %iger, etwa 65 °C warmer Salzsäure gelöst. Man saugt die Lösung schnell durch einen Büchnertrichter und versetzt das Filtrat unter Eiskühlung und Rühren mit 30 ml konzentrierter Salzsäure. Die gebildeten Kristalle von Tris(ethylendiamin)chrom(III)-chlorid-trihydrat-hemihydrat, $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3,5 \text{ H}_2\text{O}$, werden zur Reinigung aus 60–65 °C warmem Wasser umkristallisiert.

Eigenschaften der Tris(ethylendiamin)chrom(III)-Salze Die Tris(ethylendiamin)chrom(III)-Salze sind orange-gelbe kristalline Substanzen. Das Sulfat und das Chlorid sind leicht löslich in (warmem) Wasser, wobei sie sich partiell zu einem tiefroten, gummiähnlichen Material zersetzen. Sie sind wenig löslich in Ethanol. Die trockenen Substanzen zersetzen sich allmählich, wenn sie dem Licht ausgesetzt werden. $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3,5 \text{ H}_2\text{O}$ zersetzt sich in der Hitze leicht zu *cis*-Dichlorobis(ethylendiamin)chrom(III)-chlorid, gemäß



Diese Reaktion lässt sich zur Synthese dieser Komplexverbindung ausnutzen.

2.2.1.4 Metallkomplex/Neutralligand

Präparat 20: Bis(acetylacetonato)-bis-pyridin- kupfer(II), $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{acac})_2(\text{py})_2]$

Literatur

Graddon, D. P.; Watton, E. C.: *Adducts of copper(II)- β -diketone chelates with heterocyclic bases*, J. Inorg. Nucl. Chem. **21** (1961) Nr. 1–2, S. 49–57.

Zusatzliteratur

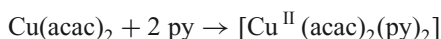
May, W. R.; Jones, M. M.: *Adducts of bis(2,4-pentanedionato)copper(II) with pyridine bases: stability constants and heats of reaction*, J. Inorg. & Nucl. Chem. **25** (1963) S. 507–511.

Yokoi, H.; Sai, M.; Isobe, T.: *Thermochromism of some β -diketone chelate complexes of copper(II) in pure pyridine*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **45** (1972) Nr. 4, S. 1100–1104.

Fujio, K.; Hatano, M.: *Interaction of pyridine with copper(II)- β -diketonates; a proton nuclear magnetic resonance study*, Inorg. Chim. Acta **127** (1987) Nr. 1, L21–L26.

Kogane, T.; Yukawa, H.; Hirota, R.: *ESR-study of the interaction of bis(acetylacetonato)copper(II)*, Chem. Letters **5** (1974) S. 477–478.

Reaktionsgleichung



Synthesevorschrift Man löst 0,006 mol (1,6 g) Bis(acetylacetonato)kupfer(II) (Präparat 44) in 10 ml reinem Pyridin und erwärmt auf 30 °C. Danach wird noch einige Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein dunkelgrüner Niederschlag bildet. Dieser wird abfiltriert, rasch mit wenig Cyclohexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 80 % (2,0 g).

Eigenschaften

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{CuN}_2\text{O}_4$ MM 420,0 C 57,20 H 5,76 Cu 15,13 N 6,67 O 15,24%

Der Komplex verliert an der Luft das Pyridin. Der Prozess ist reversibel. Vis-Spektrum λ_{max} [nm] (ϵ) in Mischung 1:1 CHCl_3 /Ethanol bei 20 °C: 654 (44); in Pyridin: 655 (77).

2.2.1.5 Metallkomplex/Metallkomplex

Präparat 21: Hexammincobalt(III)hexacyanoferrat(III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$

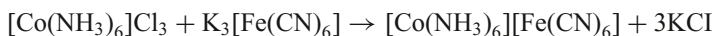
Literatur

Seitz, K.; Peschel, S.; Babel, D.: *Über die Kristallstrukturen der Cyanokomplexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$* , Z. Anorg. Allg. Chem. **627** (2001), S. 929–934.

Zusatzliteratur

Brar, A. S.; Brar, S.; Sandhu, S. S.: *Mößbauer studies of thermal decomposition of hexaamminecobalt(III) hexacyanoferrate(III) and hexaamminecobalt(III)hexachloro-ferrate(III) in air and in nitrogen atmosphere*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **56** (1983) Nr. 3, S. 899–903.

Gibb, T. C.: *Evidence for an orbital degenerate ground state in hexaammine-cobalt(III)hexacyanoferrate(III) from Mößbauer spectroscopy*, Inorg. Chem. **19** (1977) S. 1910–1914.

Reaktionsgleichung

Synthesevorschrift In einem Becherglas werden 5 %ige wässrige Lösungen von Hexammincobalt(III)-chlorid, $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, (Präparat 25) und Kalium-hexacyano-ferrat(III), $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$, in konzentriertem Ammoniak miteinander vereinigt, wobei ein 20–50 %iger Überschuss an $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ gewählt wurde. Je nach Verdünnungsgrad bilden sich im Verlaufe von mehreren Stunden oder Tagen orangegelbe Kristalle, wenn die Lösungen bei Raumtemperatur in unbedeckten Schalen an der Luft aufgestellt wurden. Es wird abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen.

Eigenschaften

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{CoFeN}_{12}$ MM 373,1 C 19,32 H 4,86 Co 15,80 Fe 14,97 N 45,05 %

Orangegelbe Kristalle.

IR-Spektrum (KBr) $[\text{cm}^{-1}]$: $\nu_{\text{as}}/\nu_{\text{s}} \text{ NH } 3.283/3.134$; $\nu_{\text{as}}/\nu_{\text{s}} \text{ HNH } 1.646/1.366$; $\delta_{\text{r}} \text{ NH}_3$ 842; $\nu_{\text{as}} \text{ CN } 2.112$

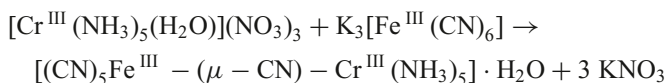
2.2.2 Synthesen von Mehrkernkomplexen durch Eliminierung von Komponenten

Präparat 22: Pentaammin-1- $\kappa^5\text{N}$ -chrom(III)- μ -cyano-1 κN :2 κC -pentacyano-2- $\kappa^5\text{N}$ -eisen(III)-hydrat, $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III}}-(\mu\text{-CN})\text{-Cr}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$

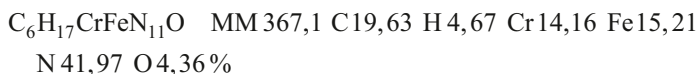
Literatur

Casabo, J.; Ribas, J.; Alvarez, S.: *Binuclear Complexes of Fe(III) and Cr(III) with bridging Cyano-Ligands*, Inorg. Chim. Acta **16** (1976) L15–L16.

Kyuno, E.; Kamada, M.; Tanaka, N.: *Systematic Synthesis of Ammine Series of Chromium(III) Complexes*, Bull. Chem. Soc. Jap. **40** (1967) Nr. 8, S. 1848–1857.

Reaktionsgleichung

Synthesevorschrift 0,009 mol (3 g) Pentammin-aqua-chrom(III)-trinitrat, $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3$ löst man in 50 ml Wasser bei Raumtemperatur und fügt 0,009 mol (3 g) gut pulverisiertes Kalium-hexacyanoferrat(III), $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ unter kräftigem Rühren hinzu, bis sich der Zweikernkomplex gebildet hat.

Eigenschaften

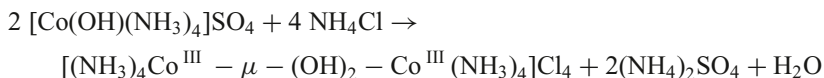
UV/VIS-Spektrum [nm]: Maxima bei 210, 260, 280 (Schulter), 302, 320, 405, 420, 475–485 (Schulter), 515.

IR-Spektrum [cm^{-1}]: 2.144w v(-CN-); 2.124 s v (-CN); 515w v (Fe-CN); 395 δ (Fe-CN).

Präparat 23: Tetrammincobalt(III)-di- μ -hydroxo-tetrammincobalt(III)-chlorid,
 $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}^{\text{III}} - \mu - (\text{OH})_2 - \text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_4$

Literatur

Thiele, K.-H. (ff): *Lehrwerk Chemie AB 7, Reaktionsverhalten und Syntheseprinzipien*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1976, S. 208/09.

Reaktionsgleichung

Synthesevorschriften Zur Herstellung der Vorstufen des Zielproduktes werden folgende Synthesen durchgeführt:

1. *Chloroaquatetrammincobalt(III)-sulfat*, $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$
 0,25 mol (29,7 g) Cobalt(II)-carbonat werden in der erforderlichen Menge 20 %iger Salzsäure gelöst. Man gießt die erhaltene Lösung in eine Mischung aus 1,56 mol (150 g) Ammoniumcarbonat, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 750 ml Wasser und 375 ml konzentrierten Ammoniak, leitet durch die tiefblaue Lösung 2 Stunden lang einen kräftigen Luftstrom und engt anschließend auf dem Wasserbad auf ein Volumen von etwa 300 ml ein. Während des Einengens werden häufig kleine Mengen Ammoniumcarbonat zugegeben. Anschließend wird filtriert, das Filtrat mit 375 ml 20 %iger Salzsäure und danach mit 225 ml konzentrierter Salzsäure versetzt

und unter Rühren erhitzt. Aus der nunmehr violetten Lösung scheiden sich violette Kristalle von $[\text{CoCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ aus, die nach eintägigem Stehen abfiltriert und anschließend mit 20 %iger Salzsäure und mit Ethanol gewaschen werden. Zur Reinigung extrahiert man das Rohprodukt auf der Fritte mit 900 ml kaltem, mit Schwefelsäure schwach angesäuertem Wasser, wobei enthaltene Verunreinigungen zurückbleiben. Aus dem Filtrat scheidet sich Chloroaquatetrammincobalt(III)-sulfat im Verlaufe von 24 Stunden nach Zusatz von 200 ml 20 %iger Ammoniumsulfatlösung aus. Man filtriert, wäscht mit eisgekühltem Wasser und trocknet im Exsikkator. Die Ausbeute beträgt etwa 20 g.

2. *Hydroxoquatetrammincobalt(III)-sulfat-monohydrat*, $[\text{Co}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Man löst 0,05 mol (13,8 g) Chloroaquatetrammincobalt(III)-sulfat, $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, in 200 ml 1N Ammoniak-Lösung, filtriert und gibt 400 ml Ethanol portionsweise hinzu. Die sich dabei in Form roter Kristalle ausscheidende Hydroxoverbindung wird durch eine Glasfritte abfiltriert, zunächst mit 60 %igem, dann mit 96 %igem Ethanol gewaschen und bei 100 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 8–10 g.
3. *Tetrammincobalt(III)-di-μ-hydroxo-tetrammincobalt(III)-chlorid*,
 $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}^{\text{III}}-\mu-(\text{OH})_2-\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_4$
5 g Hydroxoquatetrammincobalt(III)-sulfat-monohydrat, $[\text{Co}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, werden mit einer Lösung von 10 g Ammoniumchlorid, NH_4Cl , in 25 ml Wasser verrieben. Dabei fällt Tetrammincobalt(III)-di-μ-hydroxo-tetrammincobalt(III)-chlorid, $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}^{\text{III}}-\mu-(\text{OH})_2-\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_4$ als kristalliner Niederschlag aus, der durch Absaugen und Verrühren mit 20 ml kaltem Wasser von beigemengtem Ammoniumchlorid abgetrennt wird. Das Komplexsalz löst sich danach klar in 100 ml Wasser und lässt sich aus der Lösung durch Zusatz von 4 g Ammoniumchlorid erneut ausscheiden. Die Ausbeute beträgt etwa 2 bis 3 g.

Eigenschaften

$\text{Cl}_4\text{Co}_2\text{H}_{12}\text{O}_2$ MM 317,9 Cl 44,61 Co 37,08 H 8,24 O 10,07 %

Weinrote Kristalle, schwer löslich in kaltem Wasser.

Präparat 24: Kalium-tetraoxalato-di-μ-hydroxo-dicobaltat(III)-trihydrat,
 $\text{K}_4[(\text{ox})_2\text{Co}^{\text{III}}-\mu_2-(\text{OH})_2-\text{Co}^{\text{III}}(\text{ox})_2]$

Literatur

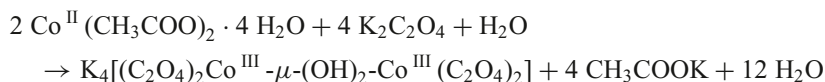
Sargeson, A.M.; Reid, I. K.: *Potassium tetraoxalato-di-μ-hydroxo-dicobaltate(III)- 3-Hydrate (Durrant's salt) and Sodium tetraoxalato-di-μ-hydroxo-dicobaltate(III)-5-Hydrate*, Inorg. Synth. **VIII** (1966), S. 204–207.

Zusatzliteratur:

Durrant, G. R.: CLXXII. *Green compounds of cobalt produced by oxidising agents*, J. Chem. Soc. **87** (1905) S. 1781–1795 (S. 1785)

Adamson, A. W.; Ogata, H.; Grossmann, J.; Newbury, R.: *Oxalato complexes of Co(II) and Co(III)*, J. Inorg. Nucl. Chem. **6** (1958) Nr. 4, S. 319–327 (S. 323).
 Percival, E. G. V.; Wardlaw, W.: *Polynuclear cobalt complexes containing cobalt in the anion*, J. Chem. Soc. **135** (1929) S. 2628–2633.

Reaktionsgleichung



Synthesevorschrift Eine Mischung von 0,08 mol (20,0 g) Cobalt(II)-acetat-tetrahydrat, $\text{Co}(\text{ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und 0,27 mol (50,0 g) von Kaliumoxalat-hydrat sowie 0,5 ml Eisessig in 150 ml Wasser wird in einen abgedunkelten Becher gebracht, mechanisch gerührt und erhitzt auf 55 °C, bis eine klare Lösung resultiert. 60 ml 6 %igem Wasserstoffperoxid wird tropfenweise aus einer Bürette über einen Zeitraum von 15 min zugefügt. Die Temperatur wird auf 55–56 °C durch Zugabe von kleinen Stückchen Eis während der Reaktion gehalten. Das dunkelgrüne Produkt wird bei Zimmertemperatur abfiltriert, mit Eiswasser, Methanol und schließlich Aceton gewaschen und im Dunkeln bei 40 °C getrocknet. Die Ausbeute beträgt 97 % der Theorie (27,1 g).

Eigenschaften

$\text{C}_8\text{H}_2\text{Co}_2\text{K}_4\text{O}_{18}$ MM 660,4 C 14,55 H 0,31 Co 17,85 K 23,68 O 43,61 %

UV/Vis-Spektrum (Wasser): λ_{max} 610 nm ($\log \epsilon = 2,11$); λ_{max} = 410 nm ($\log \epsilon = 2,34$), bei 380 nm beginnender UV-Anstieg. Bei Einwirkung von Alkalihydroxid entsteht $\text{Co}(\text{OH})_3$.

2.2.3 Synthesen mittels Redox-Reaktionen

2.2.3.1 Oxidation des Metalls

Präparat 25: Hexammincobalt(III)-trichlorid, $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

Literatur

- G. Brauer: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Friedrich-Enke-Verlag Stuttgart, 1981, Band 3, S. 1675.
- Bjerrum, J.; Mc Reynolds, J. P.: *Hexamminecobalt(III)salts*, Inorg. Synth. **II** (1946) S. 216–221.
- Praktikumsvorschrift "Grundlagen der anorganischen Synthesechemie" (Versuch K2, Institut für Anorganische Chemie, Universität Leipzig) [B10].

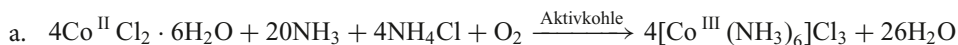
Zusatzliteratur

Brown, D. R.; Pavlis, R. R.: *Hexaammine complexes of chromium(III) and cobalt(III). A spectral study*, J. Chem. Educ. **62** (1985) Nr. 9, S. 807–808.

Zivkovic, Z. D.: *Thermal decomposition of hexaammine-cobalt(III)chloride*, J. Therm. Anal. **41** (1994) Nr. 1, S. 99–104.

Kumar, C. V.; Tan, W. B.; Betts, P. W.: Hexaamminecobalt(III)chloride assisted, visible light induced, sequence dependent cleavage of DNA, J. Inorg. Biochem. **68** (1997) Nr. 3, S. 177–181.

Reaktionsgleichungen



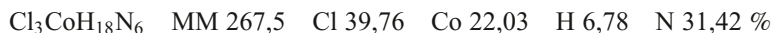
Synthesevorschriften

- a. Zu 1 mol (238 g) Cobalt(II)-chlorid-hexahydrat, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, und 0,2 mol (10 g) Ammoniumchlorid, NH_4Cl , gibt man 240 ml Wasser. Man schüttelt die Mischung bis fast alles gelöst ist, fügt 5 g Aktivkohle und 500 ml konz. Ammoniak zu und leitet anschließend einen kräftigen Luftstrom durch die Mischung, bis die rote Lösung gelbbraun geworden ist. Der einzuleitende Luftstrom soll nicht zu kräftig sein, weil sonst der Ammoniakgehalt verringert wird; Abhilfe durch Zusatz von etwas konz. Ammoniak.

Das ausgefallene Hexammincobalt(III)-chlorid, $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, wird zusammen mit der Aktivkohle abfiltriert und der Filtrückstand in 1–2 %iger Salzsäure in der Hitze gelöst. Man filtriert noch heiß ab und fällt das reine Präparat durch Zusatz von 400 ml konz. Salzsäure und Abkühlen auf 0 °C. Der abfiltrierte Niederschlag wird mit 60 %igem Ethanol gewaschen und bei 80 bis 100 °C getrocknet. Die Ausbeute beträgt 85 % der Theorie.

- b. 0,006 mol (1,5 g) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 1 g NH_4Cl werden in 1 ml Wasser angeschlämmt und mit 12 ml konzentrierter Ammoniumhydroxidlösung versetzt. Es werden 0,1 g gepulverte Aktivkohle und dann unter Rühren tropfenweise 3 ml 30 %iges H_2O_2 zugegeben. Nach einer Stunde wird der gebildete Niederschlag von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ mit der Aktivkohle abfiltriert. Der Filterkuchen wird in ein Becherglas gegeben und mit 20 ml 1–2 %iger Salzsäure behandelt. Es wird noch heiß abfiltriert. Das Filtrat wird mit 10 ml konz. Salzsäure versetzt und auf 0 °C abgekühlt. Die ausgeschiedenen orangefarbenen Kristalle werden abgesaugt, zuerst mit Wasser/Ethanol (2:3), dann mit Ethanol gewaschen und an der Luft getrocknet.

Eigenschaften



Weinrote oder orangebraune, monokline Kristalle. Löslichkeit in Wasser bei 0 °C: 0,152; 20 °C: 0,26; 46,6 °C: 0,42 Mol/l. Beim Kochen in Wasser entsteht $\text{Co}(\text{OH})_2$. Bei > 215 °C erfolgt Abgabe von 1 Mol NH_3 unter Bildung von $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$.

Präparat 26: Chloropentammincobalt(III)-chlorid, $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$

Literatur

Thiele, K.-H.(ff): *Lehrwerk Chemie AB 7, Reaktionsverhalten und Syntheseprinzipien*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1976, S. 200.

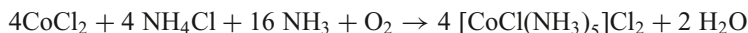
Zusatzliteratur

Schlessinger, G. G.: *Chloropentamminecobalt(III)chloride*, Inorg. Synth. **IX** (1967) S. 160–163.

Lairosanga, S. N. M.: *Ion pair formation of $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ in aqueous medium at different temperatures – a conductance method*, Asian J. Chem. **23** (2011) Nr. 3, S. 1120–1122.

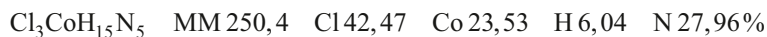
Bushnell, G. W.; Lalor, G. C.: *Kinetics of the reaction between sodium hydroxide and chloropentaamminecobalt(III)perchlorate in aqueous solution*, J. Inorg. & Nucl. Chem. **30** (1968) Nr. 1, S. 219–223.

Reaktionsgleichung



Synthesevorschrift Man löst 0,12 mol (14,3 g) Cobalt(II)-carbonat in 25 ml 20 %iger Salzsäure, filtriert, kühlt die Lösung auf Zimmertemperatur ab, gibt 125 ml konzentrierte Ammoniak-Lösung sowie eine Lösung von 0,26 mol (25 g) Ammoniumcarbonat in 125 ml Wasser hinzu und leitet etwa 3 Stunden lang einen kräftigen Luftstrom durch die Lösung. Danach versetzt man mit 1,4 mol (75 g) Ammoniumchlorid, engt auf dem Wasserbad bis zur breiigen Konsistenz ein, gibt verdünnte Salzsäure bis zur Beendigung der Entwicklung von Kohlendioxid hinzu, tropft vorsichtig 6 ml konzentrierten Ammoniak in die Lösung und erhitzt 1 Stunde lang auf dem Wasserbad. Nach Zusatz von 150 ml konzentrierter Salzsäure wird nochmals 30 min lang auf dem Wasserbad erhitzt und dann abgekühlt, wobei sich das Chloropentammincobalt(III)-chlorid ausscheidet. Dieses wird abgesaugt und mit 20 %iger Salzsäure gewaschen, bis in der Waschflüssigkeit kein Ammoniumchlorid mehr nachweisbar ist. Dann wäscht man mit Ethanol säurefrei und trocknet das Präparat, das noch durch etwas Hexammincobalt(III)-chlorid verunreinigt ist, an der Luft. Eine Reinigung kann durch Fällung als Oxalat und anschließende Umsetzung mit Salzsäure erfolgen. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Eigenschaften



Rotviolette rhombische Kristalle. Sie zersetzen sich beim Erhitzen auf über 150 °C unter Freisetzung von Ammoniak. Die Löslichkeit in 100 ml Wasser bei 25 °C beträgt 0,4 g. In heißem Wasser erfolgt Aqueation zu $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$. Mit HgCl_2 -Lösung erfolgt Fällung von $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{HgCl}_2$, was man zur Identifizierung nutzen kann.

Präparat 27: Trinitrotriammincobalt(III), $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$ **Literatur**

- a. Thiele, K.-H.(ff): *Lehrwerk Chemie AB 7, Reaktionsverhalten und Syntheseprinzipien*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1976, S. 197.
 - b. Schlessinger, G. G.: *Trinitrotriammincobalt(III)*, Inorg. Synth. **VI** (1960) S. 189–191.
- Werner, A.; Miolatti, A.: *Beiträge zur Konstitution anorganischer Verbindungen*, Z. phys. Chemie **12** (1893), S. 35–55.

Zusatzliteratur

- Erdmann, O. L.: Ueber einige salpetrigsaure Nickel- und Cobaltverbindungen, J. prakt. Chem. **97** (1866) S. 412.
- Werner, A.; Miolatti, A.: *Beiträge zur Konstitution anorganischer Verbindungen III.*, Z. phys. Chem. **21** (1896), S. 225–238.
- Jørgensen, S. M.: *Zur Darstellung der Kobaltammoniumsake*, Z. anorg. Chem. **17** (1898) Nr. 1, S. 455–479.
- Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Verlag Chemie Weinheim, Nr. 58 Teil B, 8. Aufl. 1930, S. 306.
- Singh, S.; Shanker, R.: *Base hydrolysis of triamminetrinitrocobalt*; Inorg. Chem. **28** (1989) Nr. 14, S. 2695–2696.
- Beck, M. T.; Dozsa, L.: *Survey of the reaction of the coordinated nitrite ions of the nitro-amine-cobalt(III) complexes*, Inorg. Chim. Acta **1** (1967) Nr. 1, S. 134–138.
- Komiyama, Y.: *Structures of the Erdmann's salt, $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$, and some other related nitro-amminecobalt(III) complexes*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **30** (1957) S. 13–21.
- Ray, R. K.; Kauffman, G. B.: *Chromatographic studies of metal complexes. VII. Thin-layer chromatography of cobalt(III) complexes*, J. of Chromatogr. A **675** (1994) Nr. 1–2, S. 271–275.

Reaktionsgleichungen

- a. $4 \text{Co}^{\text{II}} \text{Cl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{NH}_4\text{Cl} + 8 \text{NH}_3 + \text{O}_2 + 12 \text{NaNO}_2$
 $\rightarrow 4 [\text{Co}^{\text{III}} (\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3] + 12 \text{NaCl} + 26 \text{H}_2\text{O}$
- b. $2 \text{Co}^{\text{II}} (\text{CH}_3\text{COO})_2 + 6 \text{NaNO}_2 + 2 \text{NH}_4(\text{CH}_3\text{COO}) + 4 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$
 $\rightarrow 2 [\text{Co}^{\text{III}} (\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3] + 6 \text{NaCH}_3\text{COO} + 2 \text{H}_2\text{O}$

Synthesevorschriften

- a. Zu einer bei Zimmertemperatur bereiteten Lösung von 0,5 mol (26,5 g) Ammoniumchlorid und 0,5 mol (34,5 g) Natriumnitrit, NaNO_2 , in 180 ml Wasser gibt man 125 ml 20 %iges Ammoniak sowie eine Lösung von 0,15 mol (35,5 g) Cobalt(II)-chlorid-hexahydrat, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in 70 ml Wasser, überführt das Gemisch in einen Zweihalskolben, der mit dem Einsatz einer Frittenwaschflasche ausgestattet wird, und oxidiert die Lösung durch 4 bis 5- stündiges Hindurchsaugen eines starken Luftstromes. Anschlie-

ßend engt man die Lösung im Vakuum (Wasserstrahlpumpe) bei Zimmertemperatur ein, saugt die ausfallenden Kristalle ab und wäscht mit eiskaltem, destilliertem Wasser chloridfrei. Zur Reinigung wird die Substanz mit 500 ml heißem, mit wenig Essigsäure versetztem Wasser vom Filter gelöst. Aus dem Filtrat kristallisiert beim Abkühlen die Komplexverbindung aus. Die Ausbeute beträgt etwa 25 % der Theorie.

- b. 0,42 mol (50 g) reines Cobalt(II)carbonat wird in einer heißen Mischung von 70 ml Eisessig und 140 ml Wasser aufgelöst. Diese Lösung wird dann zu einer kalten Lösung von 1,52 mol (105 g) Natriumnitrit, NaNO_2 , in 500 ml konzentriertem Ammoniak in einem 2 l- Erlenmeyer-Kolben hinzugefügt. Die resultierende Mischung wird gut in einem Eisbad gekühlt und 280 ml 3 %iges Wasserstoffperoxid, H_2O_2 , wird langsam unter heftiger Durchmischung hinzu gegeben. Der Kolben wird dann noch 20 min in ein Eisbad gestellt, und es werden 3,5 g Aktivkohle zugegeben. Die Mischung wird hernach eine Stunde lang im Abzug erhitzt (Ammoniak entweicht), wobei das Volumen durch Zugabe von Wasser konstant gehalten wird. Die heiße Lösung wird schnell abfiltriert, um die Aktivkohle zu entfernen, und das Filtrat wird in einem Eis-Wasserbad gekühlt. Das kristalline Produkt (ratsam ist das Kratzen an der Glaswand!) wird abfiltriert und das Filtrat für die weitere Bearbeitung aufbewahrt. Der Rückstand wird mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet. Aus dem Filtrat lässt sich unter erneutem Zusatz von Aktivkohle und Behandlung in der angegebenen Weise noch mehr Zielprodukt erhalten, so dass eine Gesamtausbeute von etwa 53 % (55 g) resultiert. Die Umkristallisation zum reinen Zielprodukt erfolgt aus der etwa dreißigfachen Gewichtsmenge Wasser, schwach mit Essigsäure angesäuert, im Verhältnis zum trockenen Rohprodukt.

Eigenschaften

$\text{CoH}_9\text{N}_6\text{O}_6$ MM 248,0 Co 23,76 H 3,66 N 33,88 O 38,70 %

Gelbbraune Nadeln bzw. senffarbene dünne, rhomboidale Kristalle. Löslichkeit in Wasser bei 16,5 °C beträgt 0,177/100 g und bei 100 °C 1/100 g. Frisch bereitete wässrige Lösungen besitzen eine vernachlässigbar geringe elektrische Leitfähigkeit (Nichtelektrolyt). Die wässrigen Lösungen zersetzen sich am Licht. Bei Umsetzung mit konzentrierter Salpetersäure entsteht hygroskopisches Triaquatrammincobalt(III)-nitrat, $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3](\text{NO}_3)_3$. Warme, konzentrierte Salzsäure ergibt Dichloroaquatrammincobalt(III)-chlorid, $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$. UV-Vis: λ_{max} [nm] 254, 348, 440.

Präparat 28: Kalium-tetranitrodiammin-cobalt(III), $\text{K}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]$

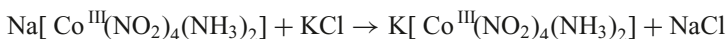
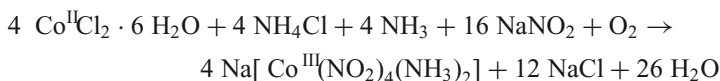
Literatur

Schlessinger, G. G.: *Potassium tetranitrodiammine-cobaltate(III)*, Inorg. Synth. IX (1967), S. 170–172.

Zusatzliteratur

- Komiyama, Y.: Structures of the Erdmann's salt, $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$, and some other related nitroamminecobalt(III) complexes, Bull. of the Chem. Soc. Jpn. **30** (1957) S. 13–21.
- Fujihara, T.; Fuyuhiko, A.; Yamanari, K.; Kaizaki, S.: Synthesis and crystal structure of potassium cis-diamminetetranitrocobaltate(III). Completion of the nitroammine series, Chem. Letters **1990**, (9) S. 1679–1682.
- Utsuno, S.; Suganuma, A.; Yoshikawa, Y.: Solid-state circular dichroism spectra of trans-diamminetetranitrocobaltate(III)salts and mer-triamminetrinitrocobalt(III), Inorg. Chim. Acta **244** (1996) Nr. 1, S. 1–2.
- Bernal, I.; Schlemper, E. O.; Fair, C. K.: The phenomenon of conglomerate crystallization V. Clavic dissymetry in coordination compounds. IV. A neutron diffraction study of potassium trans-diamminetetranitrocobaltate(1-), Inorg. Chim. Acta **115** (1986) Nr. 1, S. 25–29.
- Sharma, R. P.; Bala, R. Sharma, R.; Vermani, B. K.; Gill, D. S.; Venugopalan, P.: Synthesis, spectroscopic characterization and X-ray crystal structure determination of trialkylbenzylammonium trans-diamminetetranitrocobaltate(III)salts where alkyl = methyl and ethyl, J. Coord. Chem. **58** (2005) Nr. 4, S. 309–316.

Reaktionsgleichungen



Synthesevorschrift Eine Lösung von 0,17 mol (40 g) Cobalt(II)-chlorid-hexahydrat, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in 100 ml Wasser wird zu einer Mischung von 0,87 mol (60 g) Natriumnitrit, NaNO_2 , mit 0,65 mol (35 g) Ammoniumchlorid, NH_4Cl und ca. 0,18 mol (12 ml) konzentriertem wässrigem Ammoniak in 300 ml Wasser gegeben. Die Mischung wird in ein 1 l-Gefäß gegeben, das die Einleitung eines kräftigen Luftstromes durch die Mischung 90 min lang zulässt. Die resultierende dunkelbraune Lösung enthält wenig eines gelben Pulvers, wird gemischt mit 0,40 mol (30 g) Kaliumchlorid, KCl , und in einer Abdampfschale 2 bis 4 Tage stehen gelassen. Dann ist die Kristallisation vollständig. Die Mutterlauge hat ein schwach gelb-braune Farbe. Das Volumen beträgt 400 ml. Das Rohprodukt und das gelbfarbene Pulver werden abfiltriert. Das Präzipitat wird mit 300 ml von 60 °C warmen Wasser durch einige Minuten anhaltendes Schütteln extrahiert und noch abfiltriert, solange es heiß ist. Das gelbe Nebenprodukt bleibt zurück. Bei der alsbaldigen Abkühlung (um Zersetzung zu vermeiden) des Extraktes in Eis bilden sich langsam glänzende gelb-braune Kristalle des reinen Produktes. Diese werden abfiltriert, das Filtrat wird aufbewahrt, und der Feststoff wird mit Ethanol gewaschen. Zum zuletzt erhaltenen Filtrat werden 0,14 mol (10 g) Kaliumchlorid, KCl , hinzugefügt. Das restliche Komplexsalz fällt alsbald als gelbes, mikrokristallines Pulver aus. Es wird abfiltriert und mit 10 ml Eiswasser, danach mit Ethanol gewaschen. Die Gesamtausbeute beträgt zwischen 50 und 65 % der Theorie (25 bis 33 g).

Eigenschaften

$\text{CoH}_6\text{KN}_6\text{O}_8$ MM 316,1 Co 18,64 H 1,91 K 12,37 N 26,59 O 40,49 %

Glänzender, gelbbrauner Feststoff, er ist nur wenig löslich in kaltem Wasser. Die Löslichkeit bei 100 °C beträgt etwa 5 g/100 ml Wasser. Längerer Kontakt mit über 50–60 °C heißem Wasser verursacht Zersetzung. Mit Silbernitrat wird schwerlösliches $\text{Ag}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]$ ausgefällt.

Anwendung Kalium-tetranitrodiammin-cobalt(III), $\text{K}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]$, wird als Ausgangsmaterial für die Synthese von Diammin-cobalt(III)-Komplexen verwendet.

Präparat 29: Tris(acetylacetonato)cobalt(III), $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$

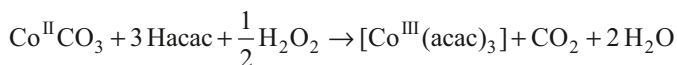
Literatur

Heyn, B.; Hipler, B.; Kreisel, G.; Schreer, H.; Walther, D.: *Anorganische Synthesechemie-ein integriertes Praktikum*, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg New York-London-Paris-Tokyo, 1987, S. 123.
Saito, T.; Uchida, Y.; Misono, A.: *A Cobalt Complex Catalyst for the Linear Dimerization of Butadiene*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **37** (1964) Nr. 1, S. 105–107.

Zusatzliteratur

Nakano, Y.; Noguchi, K.; Ishiwata, T.; Sato, S.: *A nucleophilic reaction of acetylacetonatocobalt(III) with nitriles in Lewis acidic conditions*, Inorg. Chim. Acta **358** (2005) Nr. 3, S. 513–519.
Gehrke, K.; Harwart, M.: *Copolymerisation von Butadien/Styren mit dem Ziegler-Natta-Katalysator-System Cobalt(III)acetylacetonat/Chlordiethylaluminium/Wasser*, Plaste und Kautschuk **40** (1993) Nr. 10–11, S. 356.
Vasvari, G.; Gal, D.: *Oxidation of 1-Phenylethanol in the presence of cobalt acetylacetonates*, J. of the Chem. Soc. Faraday Trans. **73** (1977) Nr. 10, S. 1537–1543.

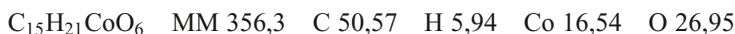
Reaktionsgleichung



Synthesevorschrift 0,1 mol (11,9 g) Cobalt(II)-carbonat, CoCO_3 , und 0,9 mol (90 g) Acetylaceton, Hacac , werden im 500 ml-Dreihalskolben im Wasserbad auf 80 °C erhitzt, und unter Rühren werden innerhalb von 1-1/2 Stunden 120 ml 10 %-iges Wasserstoffperoxid, H_2O_2 , getropft. Die Zugabe muss sehr vorsichtig und tropfenweise erfolgen, da ansonsten eine heftige Reaktion eintritt. Anfangs tritt eine starke Gasentwicklung auf. Nachdem die tiefgrüne Reaktionslösung, aus der bereits ein Teil des Produktes ausfällt, noch eine weitere Stunde bei Raumtemperatur reagiert hat, wird auf –20 °C mit Hilfe einer Eis-Kochsalz-Mischung abgekühlt. Nach dem Filtrieren wird das Rohprodukt in 100 ml Toluol gelöst, erneut filtriert und auf etwa 30 ml Volumen eingengt. Die Kristallisation wird durch

Zufügen von 300 ml n-Hexan und Kühlung auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ vervollständigt, abfiltriert und das Produkt im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute schwankt je nach Qualität des eingesetzten Cobalt(II)-carbonats und beträgt mindestens 80 % der Theorie.

Eigenschaften



Dunkelgrüne Kristalle, gut löslich in Chloroform, Tetrahydrofuran, Toluol. Wenig löslich in Wasser. UV/Vis-Spektrum (CHCl_3): 39 000 ($\lg \epsilon = 4.54$); 34 000 (4.0); 31 000 (3.9); 25 000 (2.5); 17 000 (2.1); 12 500 (0.5); 9 100 (0.28)

Anwendung Tris(acetylacetonato)cobalt(III) und Triethylaluminium, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$, sind zusammen ein aktives Katalysatorsystem für die stereospezifische Polymerisation von Butadien.

Präparat 30: Tris(acetylacetonato)mangan(III), $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$

Literatur

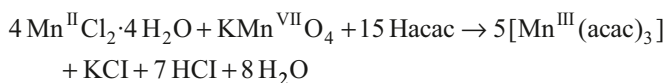
Wollins, D. (Hg): *Inorganic Experiments*, Wiley-VCH Weinheim, 3.ed., 2010, S. 112–113.

Zusatzliteratur

Fawcett, W. R.; Opallo, M.: *Kinetic parameters for heterogeneous electron transfer to tris(acetylacetonato)manganese(III) and tris(acetylacetonato)iron(III) in aprotic solvents*, J. Electroanal. Chem. **331** (1992) Nr. 1–2, S. 815–830.

Sharpe, P.; Richardson, D. E.: *Metal-ligand bond energies and solvation energies for gas-phase transition-metal tris(acetylacetonato)complexes and their negative ions*, J. Amer. Chem. Soc. **113** (1991) Nr. 22, S. 8339–8346.

Reaktionsgleichung



Synthesevorschrift 0,013 mol (2,6 g) Mangan(II)-chlorid-tetrahydrat, $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, und 0,05 mol (6,8 g) Natriumacetat, NaOOCCH_3 , werden in 100 ml dest. Wasser gelöst. Dazu gibt man 0,1 mol (10 g) Acetylaceton, Hacac, rührt die Mischung, bevor man unter Rühren mit einem Magnetrührer portionsweise innerhalb von 10 bis 15 min eine Lösung von 0,003 mol (0,52 g) Kaliumpermanganat, KMnO_4 , in 25 ml dest. Wasser, am besten mit einer Tropfpipette, hinzufügt. Man muss sich vorher versichern, dass sich das KMnO_4 vollständig gelöst hat. Man rührt weitere 10 min, und dann wird in ähnlicher Weise eine Lösung von 0,046 mol (6,3 g) Natriumacetat, NaOOCCH_3 , in 25 ml Wasser

hinzugefügt. Die Zugabe von Natriumacetat ist erforderlich, um die gebildete Salzsäure durch die schwächer saure Essigsäure zu ersetzen. Unter fortwährendem Rühren wird die dunkle Reaktionsmischung für 15 min auf 60–70 °C erhitzt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe wird das dunkle, fast schwarze Produkt abgesaugt und mit 60 ml kaltem dest. Wasser gewaschen. Man trocknet im Vakuum-Exsikkator über CaCl_2 . Die Umkristallisation zum Erhalt eines reinen Zielproduktes erfolgt durch Erhitzen in Cyclohexan, Abfiltrieren, Zugabe von Petrolether (Kp. 40–60 °C) nach einigem Stehen und Abkühlen auf Raumtemperatur, danach im Eisbad für 15 min. Die abfiltrierten schwarz glänzenden Nadeln werden mit 10 ml kaltem Petrolether gewaschen und getrocknet.

Eigenschaften

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{MnO}_6$ MM 352,3 C 51,14 H 6,01 Mn 15,60 O 27,25 %

IR-Spektrum (Nujol) [cm^{-1}]: 1.592 s, 1.522 s, 1.450w, 1.399 m, 1.359 m, 1.251 s, 1.190 m, 1.018 m, 925 m, 805w, 778 m, 676 m, 667 m, 602 m, 568 m, 463 s, 434 m, 410 s, 339 m (s = stark, m = mittel, w = schwach).

Anmerkung: Im Praktikum „Grundlagen der anorganischen Synthesechemie“ (Versuch K12, Institut für Anorganische Chemie, Universität Leipzig) wird die Durchführung der Synthese mit dem Einsatz von 0,9 g $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 4,4 g Natriumacetat; 3,3 g Acetylaceton und 0,2 g KMnO_4 bei entsprechender Angleichung der übrigen Versuchsbedingungen empfohlen [B10].

Präparat 31: Carbonatotetrammincobalt(III)-nitrat, $[\text{CoCO}_3(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$

Literatur

Schlessinger, G. G.: *Carbonatotetramminecobalt(III)nitrate*, Inorg. Synth. **VI** (1960), S. 173–175.

Zusatzliteratur

Vortmann, G.: *Zur Kenntnis der Kobaltammonium-Verbindungen*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **10** (1877) Nr. 2, S. 1451–1459.

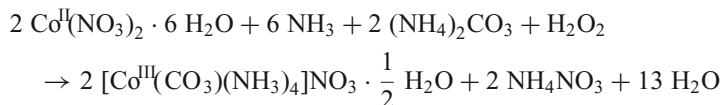
Vortmann, G.; Blasberg, O.: *Zur Kenntnis der Kobaltoctaminsalze*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22** (1889) Nr. 2, S. 2648–2655.

Jørgensen, S. M.: *Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodumbasen*, Z. Anorg. Allg. Chem. **2** (1892) Nr. 1, S. 279–300.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Verlag Chemie Weinheim Nr. **58**, Teil B, 8. Aufl. 1930, S. 279.

Bernal, I.; Cetrullo, J.: *The phenomenon of conglomerate crystallization. XVIII. Clavic dissymmetry in coordination compounds. XVI. The crystal structure of racemic tetraamminecarbonatecobalt(III) nitrate monohydrate*, Struct. Chem. **1** (1990) Nr. 2–3, S. 227–234.

Prakash, S.; Pandey, J. D.; Prakash, O.: *Degradation of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ by high-amplitude sound waves*, Zeitschr Physik. Chem. **51** (1966) Nr. 5–6, S. 234–239.

Reaktionsgleichung

Synthesevorschrift 0,344 mol (100 g) Cobalt(II)-nitrat-hexahydrat, $\text{Co}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, werden in 100 ml warmem Wasser gelöst und zu einer Mischung von 2,08 mol (200 g) Ammoniumcarbonat, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, in 1 l Wasser und 500 ml konzentriertem Ammoniak gegeben. Die resultierende Lösung wird durch langsame Zugabe von 250 ml 3 %igem Wasserstoffperoxid oxidiert. Nach 10-minütigem Stehen wird die Lösung auf ein Volumen von 500 ml eingengt. Etwas entstandenes Cobalt(III)-oxid wird noch aus der warmen Lösung abfiltriert und danach weiterhin auf 350 ml Volumen eingengt. Im Verlaufe der Volumenverringerung sollen noch 50 g festes Ammoniumcarbonat in 5 g-Portionen in regelmäßigen Abständen zugegeben werden. Die Lösung wird dann in einem Eisbad abgekühlt, die entstandenen Kristalle abfiltriert, trocken gepresst und mit 75 ml Ethanol gewaschen. Das Filtrat wird sodann auf 100 ml Volumen eingengt unter Zugabe von 20 g Ammoniumcarbonat in 4 Portionen zu jeweils 5 g. Danach wird das Produkt wie oben beschrieben isoliert. Das zuerst erhaltene Produkt (48 bis 50 g) ist analytisch rein, während das später erhaltene Produkt mit Spuren von Carbonatopentammincobalt(III)-nitrat, $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_5]\text{NO}_3$ verunreinigt ist. Dieses kann entfernt werden, indem das Salz in der 15fachen Gewichtsmenge Wasser gelöst wird, abfiltriert und 2 bis 3 Volumina Alkohol zugegeben werden. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert und ergibt nochmals 8 bis 9 g Zielprodukt aus der zweiten Mutterlauge. Insgesamt lassen sich so etwa 70 % an Gesamtausbeute (etwa 60 g) erzielen.

Eigenschaften

Die Komplexverbindung kristallisiert in violettroten bis karmesinroten rhombischen Tafeln. Die Löslichkeit in Wasser mit tieferer Farbe bei Raumtemperatur beträgt etwa ein Teil Komplexverbindung in 15 Teilen Wasser. Die wässrige Lösung reagiert basisch auf Lackmus. Das Kristallwasser wird bei 100 °C abgegeben. Verdünnte Säuren führen zu den Diaquatetrammincobalt(III)-Salzen, $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ -Salzen, wohingegen konzentrierte Säuren HX die Diacidotetrammincobalt(III)-Salze, $[\text{Co}^{\text{III}}\text{X}_2(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ -Salze bzw. Monoacido(aqua)tetrammincobalt(III)-Salze, $[\text{Co}^{\text{III}}\text{X}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ -Salze bilden. Die Behandlung des Komplexsalzes mit verdünnter Säure und danach mit einem Überschuss an heißem, verdünnten Ammoniak ergibt die Aquapentammincobalt(III)-Salze, $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ -Salze. Carbonatotetrammincobalt(III)-nitrat, $[\text{CoCo}_3(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$, ist über längere Zeit stabil haltbar. Es besitzt *cis*-Konfiguration. Es dient als ein ausgezeichnetes

netes Ausgangsmaterial für die Synthese sowohl von Cobalt(III)-Komplexen der Tetrammin – als auch der Pentammin-Reihe.

Präparat 32: Carbonatopentammincobalt(III)-nitrat, $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_5]\text{NO}_3$

Literatur

Basolo, F.; Murmann, R. K.: *Acidopentamminecobalt(III)salts*, Inorg. Synth. **IV** (1953), S. 171–179.

Zusatzliteratur

Vortmann, B.G.; Blasberg, A.: *Zur Kenntnis der Kobaltoctaminsalze*, Ber. 22 (1889) S. 2648–2655.

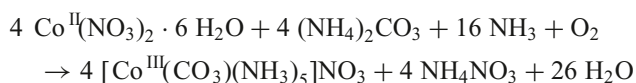
Werner, A.; Goslings, N.: *Ueber Carbonatopentammincobaltsalze*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36** (1903) S. 2378–2382.

Werner, A.: *Ueber Hydroxopentammin-kobaltisalze*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40** (1907) Nr. 4, S. 4098–4112.

Balt, S.; De Bolster, M. W.G.; Piriz Mac-Coll, C.R.: *Formation and transformation of amminecarbonatocobalt(III)*, Zeitschr. f. Anorg. Allg. Chem. **529** (1985) S. 235–240.

Lamb, A. B.; Mysels, K.: *The Carbonato and Bicarbonato Pentammine Cobalti Ions*, J. Amer. Chem. Soc. **67** (1945), Nr. 3, S. 468.

Reaktionsgleichung



Synthesevorschrift Eine Lösung von 1,03 mol (300 g) Cobalt(II)-nitrat-hexahydrat, $\text{Co}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 150 ml Wasser wird sorgfältig gemischt mit 4,68 mol (450 g) Ammoniumcarbonat, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, in 450 ml Wasser und 750 ml konzentriertem Ammoniak. Ein Luftstrom wird langsam über 24 Stunden lang durch die Mischung gesaugt. Nachdem die Mischung im Eis-Kochsalz-Bad über Nacht gestanden hat, wird das Produkt abfiltriert, gewaschen mit nicht mehr als 50 ml eiskaltem Wasser, gefolgt von Ethanol und Ether und getrocknet bei 50 °C. Die Ausbeute beträgt 64 % der Theorie (180 g). Das so erhaltene Rohprodukt wird durch Umkristallisation aus Wasser gereinigt. Dazu werden die 180 g Rohprodukt unter Rühren in 550 ml Wasser bei 90 °C aufgelöst, dann abfiltriert und das Filtrat im Eis-Kochsalz-Bad abgekühlt. Die durch Filtern abgetrennten Kristalle werden wiederum mit 50 ml eiskaltem Wasser gewaschen, danach mit Ethanol und Ether, und bei 50 °C getrocknet. Die Ausbeute beträgt nunmehr 42 % (120 g).

Eigenschaften

$\text{CH}_{15}\text{CoN}_6\text{O}_6$ MM 266,1 C 4,51 H 5,68 Co 22,15 N 31,58 O 36,08 %

Die wässrige Lösung ist gegen Licht beständig, gegen Säuren unbeständig. Unsymmetrische Nadeln, geringe rechteckige Blättchen, orthorhombisch, kann als Monohydrat anfallen. Löslichkeit in Wasser: 1,5 % (bei 0 °C).

Anwendung Carbonatopentammincobalt(III)-nitrat, $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_5]\text{NO}_3$, ist Startprodukt zur Synthese einer Vielzahl von Monoacidopentammincobalt(III)-Verbindungen, $[\text{Co}^{\text{III}}\text{X}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ -Verbindungen ($\text{X} = \text{F}^-, \text{I}^-, \text{NO}_2^-, \text{NO}_3^-, \text{CH}_3\text{COO}^-$ u. a.)

Präparat 33: Kaliumtricarbonatocobaltat(III), $\text{K}_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CO}_3)_3]$ und Natriumtricarbonatocobaltat(III)-trihydrat, $\text{Na}_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CO}_3)_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Literatur

Für die Synthesevorschriften Kaliumtricarbonatocobaltat(III), $\text{K}_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CO}_3)_3]$:

Kauffman, G. B.; Carbassi, M.; Kyano, E.: *Tris(glycinato)cobalt(III)*, Inorg. Synth. **XXV** (1989) S. 135–139.

Morio, M.; Shibata, M.; Kyuno, E.; Adachi, T.: *Studies on the Synthesis of Metal Complexes I. Synthesis of a ammine-carbonato Series of Cobalt(III) complexes*, Bull. Chem. Soc. Jap. **29** (1956), Nr. 8, S. 883–886.

Shibata, M.: *Optically active cis-unidentate-dicarbonato; cis-cis-diammindentate-carbonato, and unidentate glycinate cobalt(III) complexes*, Inorg. Synth. **XXIII** (1985), S. 61–69.

Für die Synthesevorschrift Natriumtricarbonatocobaltat(III)-trihydrat, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$:

- Bauer, H. F.; Drinkard, W. C.: *Sodium tricarbonatocobaltate(III) 3-Hydrate*, Inorg. Synth., **VIII** (1966), S. 202–204.
- Praktikumsvorschrift "Grundlagen der anorganischen Synthesechemie" (Versuch K 18, Institut für Anorganische Chemie, Universität Leipzig) [B10].

Zusatzliteratur

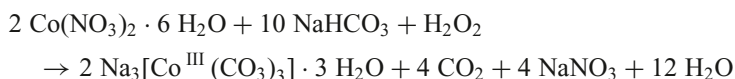
Bauer, H. F.; Drinkard, W. C.: *A general synthesis of Cobalt(III) complexes; A new Intermediate $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$* , J. Amer. Chem. Soc. **82** (1960) Nr. 19, S. 5031–5032.

Al-Obaidi, M. S.; Qureshi, A. M.; Sharpe, A. G.: *Nature of the reported sodium tricarbonatocobaltate(III)*, J. Inorg. & Nucl. Chem. **30** (1968) Nr. 12, S. 3357–3358.

Reaktionsgleichungen Für die Synthesevorschriften Kalium-tricarbonatocobaltat(III), $\text{K}_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CO}_3)_3]$:

- $2 \text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + 10 \text{KHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$
 $\rightarrow 2 \text{K}_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CO}_3)_3] + 4 \text{CO}_2 + 4 \text{KCl} + 18 \text{H}_2\text{O}$
- $2 \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + 10 \text{KHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$
 $\rightarrow 2 \text{K}_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CO}_3)_3] + 4 \text{CO}_2 + 4 \text{KNO}_3 + 18 \text{H}_2\text{O}$

Für die Synthesevorschrift Natriumtricarbonatocobaltat(III)-trihydrat, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:



Synthesevorschriften Kalium-tricarbonatocobaltat(III), $\text{K}_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CO}_3)_3]$

- a. In einem Becherglas von 150 ml Volumen werden 0,3 mol (30 g) Kaliumhydrogencarbonat, KHCO_3 , eingetragen. Dazu fügt man 30 ml Wasser. Diese Mischung A wird in ein Eisbad gebracht und abgekühlt, wobei 15 min lang gerührt wird. In einem anderen Becherglas von 100 ml Volumen werden zu 10 ml warmem Wasser (30 °C) 0,042 mol (10,0 g) Cobalt(II)chlorid-hexahydrat, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, hinzugefügt. Diese Lösung wird in ein Eisbad gestellt und dazu werden tropfenweise 15 ml 30 %iges Wasserstoffperoxid, H_2O_2 , gegeben. Man erhält die Mischung B. Man tropft die Mischung B zur Mischung A (alle 5 min ein Tropfen) unter ständigem Rühren, wobei die Temperatur zwischen 0 °C und 5 °C gehalten werden muss. Danach wird filtriert und man erhält die Lösung C. Der darin enthaltene Komplex $\text{K}_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CO}_3)_3]$ wird nicht in fester Form isoliert.

Eigenschaften Die grüne Lösung ist nicht sehr stabil. Die wässrige Lösung enthält jedoch einen Überschuss an Kaliumhydrogencarbonat, wodurch es möglich ist, den Komplex über eine gewisse Zeit unzersetzt zu halten. Der feste Komplex ist sehr instabil.

- b. 0,35 mol (35 g) Kaliumhydrogencarbonat, KHCO_3 , werden in 20 ml Wasser suspendiert. Die Mischung wird in ein Eisbad (Eis/Kochsalz) gestellt. In einem anderen Gefäß löst man 0,05 mol (15 g) Cobalt(II)-nitrat-hexahydrat, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in 10 ml 30 %igem Wasserstoffperoxid, H_2O_2 , auf. Diese Mischung wird ebenfalls in ein Eis/Kochsalz-Bad gestellt und dann tropfenweise –jedes Mal etwa zwei oder drei Tropfen bis die Gasentwicklung nachgelassen hat – zur Kaliumhydrogencarbonat-Lösung gegeben. Danach wird durch eine poröse Glasfilterplatte abfiltriert. Die klare, grüne Lösung wird möglichst umgehend für vorgesehene Synthesen verwendet.

Anwendung Der Komplex $\text{K}_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CO}_3)_3]$ ist als Edukt sehr nützlich für die Synthese anderer Cobalt(III)-Komplexe, da sich der Carbonatoligand leicht in drei Schritten substituieren lässt: 1. Schritt: Substitution des ersten Carbonat-Ions; 2. Schritt: Substitution des zweiten Carbonat-Ions, 3. Schritt: Substitution des dritten Carbonat-Ions. In dieser Weise lassen sich eine große Anzahl neuer Komplexe synthetisieren. Außerdem besteht der große Vorteil darin, dass sich der Carbonatoligand in Form von flüchtigem CO_2 (→ Präparat 51) entfernen lässt, so dass man kein zusätzliches Reagenz als Oxidans, wie in anderen Fällen für die Synthese von Cobalt(III)-Komplexen aus Cobalt(II)-Salzen erforderlich, hinzufügen muss.

Synthesevorschrift *Natriumtricarbonatocobaltat(III)-trihydrat*, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:

- a. Eine Lösung von 0,1 mol (29,1 g) Cobalt(II)-nitrat-hexahydrat, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, und 10 ml 30 %iges Wasserstoffperoxid, H_2O_2 (Überschuss) in 50 ml Wasser wird tropfenweise unter Rühren zu einem eiskalten (0 °C) Gemisch von 0,5 mol (42 g) Natriumhydrogencarbonat in 50 ml Wasser hinzugefügt (Anmerkung: Wenn zu wenig von diesem Reagenz vorhanden ist oder die Temperatur über 0 °C ansteigt, wird ein schwarzer Niederschlag von Cobalt(III)-oxid gebildet). Die Mischung wird eine Stunde lang bei 0 °C gerührt. Das olivgrüne Produkt wird abfiltriert, auf dem Filter dreimal mit je 10 ml

Portionen kaltem Wasser gewaschen, danach sorgfältig mit absolutem Ethanol und trockenem Ether gewaschen. Das Produkt wird in einem Vakuum-Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet. Es muss vollständig trocken gelagert werden, denn bereits geringe Spuren von Wasser verursachen die Zersetzung zu einer schwarzen Masse. Die Ausbeute beträgt 26,7 g, das sind 74 % der Theorie

- b. In einem 50 ml Erlenmeyer-Kolben werden 0,034 mol (2,86 g) NaHCO_3 in 10 ml Wasser aufgeschlämmt und in einem Eis-Kochsalz-Bad auf 0 °C abgekühlt. Dazu gibt man langsam unter Rühren und weiterem Kühlen eine frisch bereitete Lösung aus 0,007 mol (2,0 g) Cobalt(II)nitrat-hexahydrat, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 5 ml Wasser und 0,7 ml 30 %igem Wasserstoffperoxid, H_2O_2 , und rührt anschließend eine Stunde nach. Der ausgefallene dunkelgrüne Niederschlag wird abfiltriert, dreimal mit wenig eiskaltem Wasser, einmal mit wenig Ethanol einmal mit wenig Ether gewaschen und an der Luft getrocknet.

Eigenschaften

$\text{C}_3\text{H}_6\text{CoNa}_3\text{O}_{12}$ MM 362,0 C 9,95 H 1,67 Co 16,28 Na 19,05 K 53,04 %

Olivgrünes, in Wasser unlösliches Pulver. Es zersetzt sich bei 93 °C ohne zu schmelzen. Der Zusatz einer sauren Form eines Komplexbildners ergibt in vielen Fällen die Bildung des entsprechenden Cobalt(III)-Komplexes unter CO_2 -Entwicklung.

Präparat 34: Kaliumtrioxalatoferrat(III)-trihydrat, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Literatur

Institut für Anorganische Chemie, Universität Leipzig: Praktikumsanleitung Grundlagen der anorganischen Synthesechemie[B10].

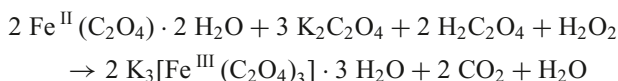
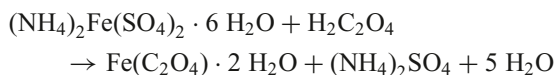
Zusatzliteratur

Johnson, R. K.: A convenient procedure for the preparation of potassium trioxalatoferrate(III), J. Chem. Educ. **47** (1970) Nr. 10, S. 702.

Aravamudan, G.; Gopalakrishnan, J.; Udupa, M. R.: *Preparation and properties of potassium trioxalatoferrate(III) trihydrate. Laboratory exercise*, J. Chem. Educ. **51** (1974) Nr. 2, S. 129.

Tanaka, N.; Sato, K.: *Thermal decomposition of potassium trioxalatoferrate(III) trihydrate*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **43** (1970) Nr. 3, S. 789–793.

Reaktionsgleichungen



Synthesevorschrift 0,0038 mol (1,5 g) Mohrsches Salz, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, werden in 5 ml heißem Wasser gelöst. Falls keine klare Lösung entsteht, wird mit 1 bis 2 Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Zu dieser klaren, blassgelben Lösung gibt man unter Rühren eine heiße Lösung aus 0,0083 mol (0,75 g) Oxalsäure, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, in 5 ml Wasser und bringt die Reaktionslösung langsam zum Sieden. Dabei setzt sich ein gelber Niederschlag von $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ab. Nach dem Abkühlen der Lösung filtriert man das Eisen(II)-oxalat-dihydrat ab, wäscht mehrmals mit kaltem Wasser und trocknet auf einem größeren Filterpapier. Anschließend versetzt man das gelbe Eisen(II)-oxalat mit einer warmen Lösung von 0,0054 mol (1 g) Kaliumoxalat, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, in 3 ml Wasser, versetzt tropfenweise unter ständigem Rühren mit 2,5 ml 20 %igem Wasserstoffperoxid, H_2O_2 , erhitzt auf 40 °C und anschließend bis fast zum Sieden. Die Lösung färbt sich dabei braun. Nun gibt man in der Hitze eine gesättigte wässrige Oxalsäure-Lösung zu, bis die Bildung einer klaren, grünen Lösung zu beobachten ist. Man filtriert noch heiß von Rückständen ab, gibt 5 ml Methanol hinzu und stellt zum Auskristallisieren ca. 30–40 min ins Dunkle. Die ausgefallenen hellgrünen Kristalle werden abgesaugt, mit Methanol gewaschen und an der Luft auf einem Tonteller (im Dunkeln) getrocknet. Das Zielprodukt ist in einer dunklen Flasche aufzubewahren.

Eigenschaften

$\text{C}_6\text{H}_6\text{FeK}_3\text{O}_{15}$ MM 491,2 C 14,67 H 1,23 Fe 11,37 K 23,88 O 48,85 %

Hellgrüne, große Kristalle, wenig löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in heißem Wasser, woraus es sich umkristallisieren lässt. Eine Lösung des Komplexes in 2N Schwefelsäure ist im Dunkeln stabil, auch bei erhöhter Temperatur. Beim Stehen im Sonnenlicht erfolgt innerhalb von 5 bis 10 min quantitativ Reduktion gemäß $2 [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+} + 5 \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2 \text{CO}_2$. Der thermische Abbau: Bei 110 °C werden die 3 Wassermoleküle abgebaut, bei noch höheren Temperaturen erfolgt Zersetzung gemäß $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \rightarrow \text{K}_2[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + \frac{1}{2} \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2$. Bei 400 °C gibt es einen oxidativen Zerfall zu Fe_2O_3 und K_2CO_3 .

Spektrum: d-d-Banden bei 14.925 cm^{-1} und 14.706 cm^{-1} .

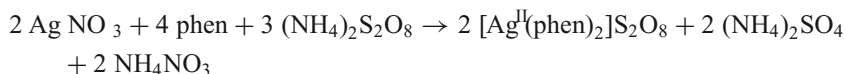
Präparat 35: Bis(1,10-phenanthrolin)-silber(II)-peroxodisulfat, $[\text{Ag}^{\text{II}}(\text{phen})_2] \text{S}_2\text{O}_8$

Literatur

Thiele, K.-H.(ff): *Lehrwerk Chemie AB 7, Reaktionsverhalten und Syntheseprinzipien*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1976, S. 207/08.

Zusatzliteratur

Pourezza, N.; Parham, H.; Hashemi, F.: *Kinetic-Spectrophotometric determination of trace silver(I) using its catalytic effect on the oxidation reactions of Fuchsin by peroxodisulfate in the presence of 1,10-phenanthroline as an activator*, J. Analytic. Chem. **58** (2003) Nr. 4, S. 333–336.

Reaktionsgleichung

Synthesevorschrift Zu einer Lösung von 0,02 mol Silbernitrat, AgNO₃, in 20 ml Wasser wird eine wässrige Lösung von 0,04 mol 1,10-Phenanthrolin-hydrat gegeben. Der ausfallende gallertartige Niederschlag wird mit einer konzentrierten Lösung von etwa 2,7 g Ammoniumperoxodisulfat versetzt. Dabei färbt sich die Mischung rotbraun. Nach 30 min wird der entstandene Niederschlag abgesaugt, mit kaltem Wasser, Ethanol und Ether gewaschen und im Exsikkator unter Lichtausschluss getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 3,5 g.

Eigenschaften

C₂₄H₁₆AgN₄O₈ MM 596,3 C 48,34 H 2,70 Ag 18,09 N 9,40 O 21,47

Orangerotes, mikrokristallines, lichtempfindliches Pulver, das als starkes Oxidationsmittel wirkt.

2.2.3.2 Oxidation des Metalls unter Reduktion des Liganden (Oxidative Addition)

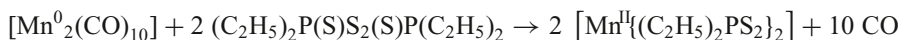
Diese Methode wird häufig bei der Synthese von Organometallkomplexen und Gemischtligandkomplexen eingesetzt. Das Prinzip besteht darin, dass ein an einen Liganden koordiniertes Metall in niederer Oxidationsstufe befähigt ist, einen potenziellen Liganden zu reduzieren, um mit dem so reduzierten Liganden zu koordinieren.

Präparat 36: Bis(diethyldithiophosphinato)mangan(II), [Mn^{II}{(C₂H₅)₂PS₂}₂]**Literatur**

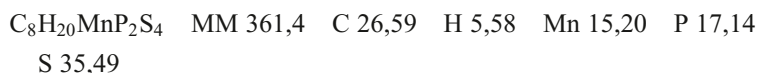
- Denger, C.; Keck, H.; Kuchen, W.; Mathow, J.; Wunderlich, H.: *Synthesis, properties and structure of bis(dialkyldithiophosphinato)manganese(II) complexes*, Inorg. Chim. Acta, **132** (1987) Nr. 2, S. 213–215.
- Kuchen, W.; Strolenberg, K.; Metten, J.: *Zur Kenntnis der Organophosphorverbindungen VI. Über Dialkyldithiophosphinsäuren und Bis(dialkylthiophosphoryl)sulfane*, Chem. Ber. **96** (1963) Nr. 6, S. 1733–1740.

Zusatzliteratur

- Heinz, S.; Keck, H.; Kuchen, W.: *Mass spectrometric studies of dithiophosphinato metal complexes*, Organic Mass Spectrometry **19** (1984) Nr. 2, S. 82–86.

Reaktionsgleichung

Synthesevorschrift 0,01 mol (3,9 g) Decacarbonyl-dimangan(0), $[\text{Mn}^0_2(\text{CO})_{10}]$, und 0,02 mol (6,1 g) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{S}_2(\text{S})\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ [s. Kuchen, W., 1963], werden in 25 ml 1,2,4-Tri-methylbenzen vermischt und bei einer Temperatur von 125 °C im Verlaufe von eineinhalb Stunden unter ständigem Rühren erhitzt. Danach wird in der Hitze bei 80 °C abfiltriert, anschließend das Filtrat abgekühlt, wobei man die Ausbildung farbloser Kristalle beobachten kann. Diese werden aus Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 5,4 g (79 % der Theorie).

Eigenschaften

Schmelzpunkt 173–175 °C, Massenspektrum (70 eV): m/z 361 M⁺ (100 % relative Intensität).

2.2.3.3 Reduktion des Zentralmetalls**Präparat 37: Chloro-tris(triphenylphosphan)-cobalt(I), $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Cl}\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}\}_3]$** **Literatur**

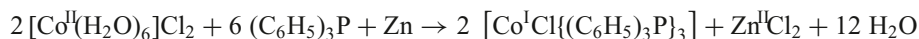
Heyn, B.; Hipler, B.; Kreisel, G.; Schreer, H.; Walther, D.: *Anorganische Synthesechemie-ein integriertes Praktikum*, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg New York-London-Paris-Tokyo, 1987, S. 102.

Zusatzliteratur

Aresta, M.; Rossi, M.; Sacco, A.: *Tetrahedral complexes of cobalt(I)*, Inorg. Chim. Acta **3** (1969) Nr. 2, S. 227–231.

Cairns, M. A.; Nixon, J. F.: *Catalytic cyclodimerization of butadiene by chlorotris(triphenylphosphine) cobalt*, J. Organometall. Chem. **64** (1974) Nr. 1, C19–C21.

Edwards, H. G. M.; Lewis, I. R.; Turner, P. H.: *Raman and infrared spectroscopic studies of tris(triphenylphosphine) chloride complexes of transition metals*, Inorg. Chim. Acta **216** (1994) Nr. 1–2, S. 191–199.

Reaktionsgleichung

Synthesevorschrift In einem 250 ml-Dreihalskolben, ausgestattet mit Rührer, Tropftrichter und Gasableitungsrohr werden 0,012 mol (3,2 g) Triphenylphosphan, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$, in 120 ml Ethanol gelöst und 0,025 mol (1,6 g) Zinkpulver suspendiert. Zur Verringerung

des Sauerstoffgehaltes im Kolben wird dieser durch das Gasableitungsrohr bei geöffnetem Tropftrichter einige Minuten lang mit Schutzgas gespült. Danach tropft man innerhalb von 30 min eine Lösung von 0,004 mol (0,9 g) Cobalt(II)-chlorid-hexahydrat, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in 40 ml Ethanol bei Raumtemperatur unter Rühren hinzu. Man rührt eine weitere Stunde, filtriert durch eine Glasfilterplatte (G3), wäscht den Rückstand mit wenig kaltem Wasser und spült diesen mit etwa 30 ml Wasser in den Kolben zurück. Um restliches Zink im Niederschlag zu entfernen, wird dieser bei einer Temperatur von 0 °C unter Rühren tropfenweise bis zur Beendigung der Wasserstoffentwicklung mit 4N Salzsäure versetzt. Man saugt erneut ab, wäscht mit Wasser, bis im Filtrat keine Chlorid-Ionen mehr nachweisbar sind und spült mit Methanol nach. Das Präparat wird in einem Kolben im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Die Ausbeute beträgt 57 %, bezogen auf das eingesetzte Cobalt(II)-chlorid-hexahydrat.

Eigenschaften

$\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{ClCoP}_3$ MM 881,2 C 73,60 H 5,15 Cl 4,02 Co 6,69 P 10,54 %

Braungrünes Pulver, löslich in Benzen, Methylenchlorid und Tetrachlorkohlenstoff. Das mikrokristalline Produkt ist wenig luftempfindlich, jedoch instabil in Lösung. Der Komplex zersetzt sich bei 177 °C. Magnetisches Moment: $\mu_{\text{eff}} = 3,11\text{BM}$ (bei Raumtemperatur).

IR-Spektrum [cm^{-1}]: 3.056 s, 3.019 m, 1.590 m, 1.482 s, 1.437 s, 1.397 m 1.189 s, 1.154 s, 1.120 s, 1.092 s, 1.070 s, 997 s, 723 s, 696 s, 507 s, 310 m (M-Cl)

Präparat 38: Kupfer(I)-tetraiodomercurat(II), $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]^*$

Literatur

Thiele, K.-H.(ff): *Lehrwerk Chemie AB 7, Reaktionsverhalten und Syntheseprinzipien*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1976, S. 199.

Zusatzliteratur

Ketelaar, J. A.A.: *The crystal structure of the high-temperature modifications of Ag_2HgI_4 and Cu_2HgI_4* , Zeitschr. f. Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie **87** (1934) S. 436–445.

Meyer, M.: *Iodomercurates*, J. of Chem. Educ. **20** (1943) S. 145–146.

Hahn, H.; Frank, G.; Klingler, W.: *Die Struktur von $\beta\text{-Cu}_2\text{HgI}_4$ und $\beta\text{-Ag}_2\text{HgI}_4$* , Z. Anorg. Allg. Chem. **279** (1955) S. 271–280.

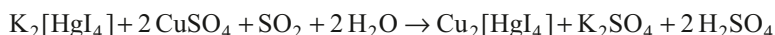
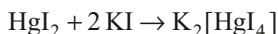
Chivian, J. S.: *Crystal growth and reflectance properties of thermochromic mercuric iodide Cu_2HgI_4* , Mater. Res. Bull. **8** (1973) Nr. 7, S. 795–805.

Contreras, J. G.; Seguel, G. V.: *The Raman spectra of some thermochromic tetraiodomercurates*, Spectr. Letters **19** (1986) Nr. 4, S. 363–373.

Hughes, J. S.; Gilbert, G. L.: *Thermochromic solids*, J. Chem. Educ. **75** (1998) Nr. 1, S. 57.

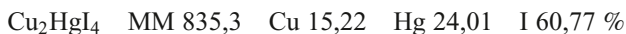
Salem, A. M.; El-Gendy, Y. A.; Sakr, G. B.; Soliman, W. Z.: *Optical properties of thermochromic Cu_2HgI_4 thin films*, J. of Physics D: Applied Physics **41** (2008) Nr. 2, 02531171–0253117.

Reaktionsgleichungen



Synthesevorschrift In eine Lösung von 0,02 mol (3,3 g) Kaliumiodid in 50 ml Wasser wird unter Rühren portionsweise 0,01 mol (4,5 g) Quecksilber(II)-iodid eingetragen (HgI_2 wird aus einer Quecksilber(II)-chlorid-Lösung mit der berechneten Menge einer Kaliumiodid-Lösung ausgefällt). Nach Auflösung der Hauptmenge derselben wird filtriert, eine konzentrierte Lösung von 0,02 mol (5 g) Kupfersulfat-pentahydrat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, hinzugegeben und Schwefeldioxid zur Reduktion der Kupfer(II)-Ionen eingeleitet, wobei die gesuchte Komplexverbindung als hellroter Niederschlag ausfällt. Dieser wird abfiltriert, mit Wasser gründlich gewaschen und im Trockenschrank bei 100 °C getrocknet. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Eigenschaften



Mikrokristallines, hellrotes Pulver mit ausgeprägtem Thermochromie-Effekt. Reversibler Farbumschlag bei 67 °C von Hellrot nach Purpurbraun. Die Niedertemperaturform $\beta\text{-Cu}_2[\text{HgI}_4]$ besitzt eine tetraedrische Struktur des $[\text{HgI}_4]^{2-}$ -Ions.^{1,*}

2.2.3.4 Reduktion des Metalls und Oxidation des Liganden (Opferligand)

Der „Trick“ bei dieser Synthemethode besteht darin, gleichzeitig den vorgesehenen Liganden als Reduktionsmittel für das Edukt, welches das Metall in einer höheren Oxidationsstufe enthält, zu benutzen (das Zentralmetall verhält sich als Oxidationsmittel), um danach in der reduzierten Form mit dem verbliebenen nichtoxidierten Liganden zu koordinieren. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass der Einsatz zusätzlicher Reagenzien für den Redox-Prozess vermieden und demzufolge eine höhere Reinheit des gewünschten Produktes, des darzustellenden Komplexes, erhalten wird. Deshalb wird diese Methode in vielen Synthesen genutzt.

¹ Beachten Sie: Hier wird nicht das Zentralatom reduziert (siehe 2.2.3.3), sondern das Counterion $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$.

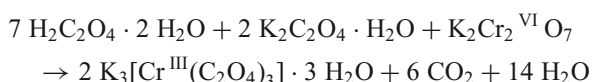
Präparat 39: Kaliumtrioxalatochromat(III)-trihydrat, $K_3[Cr^{III}(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ **Literatur**

Brauer, G., *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Friedrich-Enke-Verlag Stuttgart, 1981, Band 3, S. 1514.

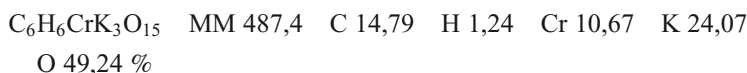
Zusatzliteratur

Van Niekerk, J. N.; Schoening, F. R. L.: The crystal structure of potassium trioxalatochromate-(III), $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, *Acta Cryst.* **5** (1952) S. 196–202.

Wing, R. M.; Harris, G. M.: *Mechanism of the solid-state thermal decomposition of potassium trisoxalatochromium(III) trihydrate*, *J. Phys. Chem.* **69** (1965) Nr. 12, S. 4328–4334.

Reaktionsgleichungen

Synthesevorschrift Zu einer wässrigen Lösung von 0,2 mol (27 g) Oxalsäure-dihydrat, $H_2C_2O_4 \cdot 2 H_2O$, und 0,06 mol (12 g) Kaliumoxalat-monohydrat, $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$, wird tropfenweise eine wässrige, konzentrierte Lösung von 0,04 mol (12 g) Kaliumdichromat, $K_2Cr_2O_7$, unter stetem Rühren hinzugefügt. Danach wird das Lösungsvolumen am Vakuumrotationsverdampfer eingengt, und man lässt langsam abkühlen.

Eigenschaften

Schwarzgrüne, an den Kanten blau durchscheinende, monokline Säulen, leicht löslich in Wasser. Der Komplex dehydratisiert vollständig bei 150 °C; bei höheren Temperaturen erfolgt Zerfall gemäß $2 K_3[Cr(C_2O_4)_3] \rightarrow 3 K_2C_2O_4 + Cr_2O_3 + 3 CO_2 + 3 CO$.

Präparat 40: Pentammin-nitrogenyl-ruthenium(II)-chlorid_(Lösung), $[Ru^{II}(NH_3)_5N_2]Cl_2$, und Chloropentammin-ruthenium(III)-chlorid, $[Ru^{III}Cl(NH_3)_5]Cl_2$ **Literatur**

Allen, A. D.; Bottomley, F.; Harris, R. O.; Reinsalu, V. P.; Senoff, C. V.: *Pentammine(nitrogen)ruthenium(II)salts and other ammine of ruthenium*, *Inorg. Synth.* **XII** (1970), S. 2–8.

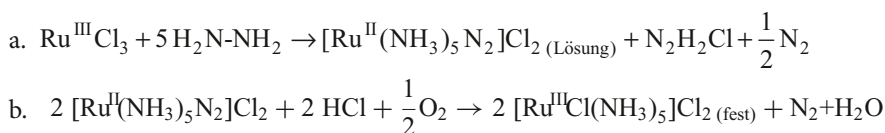
Zusatzliteratur

John, E.; Schugar, H. J.; Potenza, J. A.: *Structure of pentaamminechlororuthenium(III)-bisulfate tetrahydrate*, *Acta Cryst. C* **48** (1992) S. 1574–1576.

Kane-Maguire, L. A. P.; Thomas, G.: Kinetics of aquation of pentaamminechlororuthenium(III)dichloride and cis-dichlorobis(ethylenediamine)-ruthenium(III)chloride hydrate in mixed water-organic solvents, J. of the Chem. Soc., Dalton Transact. **1975** (13), S. 1324–1329.

Hambley, T. W.; Keyte, P.; Lay, P.A.; Paddon-Row, M. N.: *Structure of pentaamminechlororuthenium(III)sessquichloride hemi(tetrafluoroborate)*, Acta Cryst. C, **C 47** (1991), Nr. 5, S. 941–943.

Reaktionsgleichungen



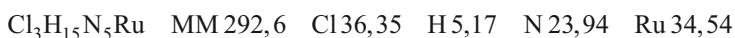
Synthesevorschriften

- a. Pentammin-nitrogenyl-ruthenium(II)-chlorid_{(Lösung)*}

Von Nitrosyl-Verunreinigung freies 0,009 mol (2,0 g) Ruthenium(III)-chlorid, RuCl_3 , wird in 10 ml Wasser in einem 200 ml-Becherglas gelöst. 20 ml 85 %iges Hydrazinhydrat, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, wird sorgfältig und tropfenweise zu der gut gerührten Lösung hinzugefügt. Die Reaktion ist exotherm, und eine erhebliche Gasentwicklung begleitet sie. Die Lösung wird etwa 12 Stunden lang gerührt und dann abfiltriert. Wegen der sehr heftigen Gasentwicklung und der stark exothermen Anfangsreaktion ist nicht empfehlenswert, die Ansatzmengen der Edukte zu erhöhen. Die erhaltene Lösung enthält eine Mischung von Pentammin(nitrogenyl)ruthenium(II)- und Hexamminruthenium(II)-Ionen.

- b. Chloropentammin-ruthenium(II)-chlorid

Zu der unter a) erhaltenen, filtrierten Lösung wird sorgfältig bis zu einem pH-Wert 2 (Unitestpapier!) konzentrierte Salzsäure hinzugefügt. Dabei beobachtet man eine heftige Stickstoff-Entwicklung. Die Lösung wird unter Rühren zum Sieden gebracht, wobei sich ein gelbes Präzipitat bildet. Wenn keine weiterer Ausfall von Niederschlag beobachtet wird, bringt man die Mischung auf Raumtemperatur und filtriert das Rohprodukt Chloropentammin-ruthenium(II)-chlorid, $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$, ab, wäscht mit 6 M Salzsäure, Ethanol und Aceton und trocknet es an der Luft. Die Rohausbeute beträgt 46 % der Theorie (3 g), bezogen auf RuCl_3 . Es wird umkristallisiert, indem eine wässrige Mischung von 3 g Rohprodukt in 10 ml Wasser auf 60 °C erhitzt und tropfenweise konzentrierte Ammoniak-Lösung zugetropft wird bis sich der gelbe Komplex zu einer weinrotfarbenen aufgelöst hat. Diese Lösung wird heiß filtriert und dann in einem Eisbad abgekühlt. Zur kalten Lösung wird tropfenweise konzentrierte Salzsäure hinzugefügt, wobei senfgelbes Chloropentammin-ruthenium(III)-chlorid kristallisiert. Das Zielprodukt wird filtriert, einmal mit 6 M Salzsäure und dann schnell mit Wasser, Ethanol und Aceton gewaschen. Schließlich wird es bei 78 °C und danach über Phosphorpentoxid im Vakuum-Exsikkator getrocknet. Die Ausbeute beträgt 39 % (1,1 g).



2.2.4 Synthesen durch Ligandensubstitution

2.2.4.1 Substitution von Neutralliganden

Präparat 41: *N, N'*-Ethylen-bis-(salicylidenaldiminato)-cobalt(II), $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})_2]$, $[\text{Co}^{\text{II}}\text{L}_2]$

Literatur

Heyn, B.; Hipler, B.; Kreisel, G.; Schreer, H.; Walther, D.: *Anorganische Synthesechemie-ein integriertes Praktikum*, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg New York-London-Paris-Tokyo, 1987, S. 135.

Zusatzliteratur

Gilbert, W. C.; Taylor, L. T.; Dillard, J. G.: *Mass spectrometric study of polydentate Schiff-base coordination compounds. I. Cobalt(II), nickel(II), and copper(II) complexes of Salen[bis(salicylidene) ethylenediamine] and Oaben[bis(o-aminobenzylidene)- ethylenediamine]*, J. Amer. Chem. Soc. **95** (1973) Nr. 8, S. 2477–2482.

Von Zelewsky, A.; Fierz, H.: *Electron paramagnetic resonance spectra of planar low-spin complexes of cobalt(II) with Schiff's bases I. N, N'-ethylenebis(salicylidenimine)cobalt(II)*, Helv. Chim. Acta **56** (1973) Nr. 3, S. 977–980.

Pfeiffer, P.; Breith, E.; Lübke, E.; Tsumaki, T.: *Tricyclische orthokondensierte Nebenvalenzringe*, Liebigs Ann. Chem. **503** (1933) S. 84.

Reaktionsgleichungen

1. $\text{H}_2\text{L}: \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2 + 2 \text{ } o\text{-HO-C}_6\text{H}_4\text{-CHO} \rightarrow o\text{-HO-C}_6\text{H}_4\text{-CH=N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N=CH-C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OH} + 2 \text{ H}_2\text{O}$
2. $[\text{CoL}_2]: [\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{L} \rightarrow [\text{Co}^{\text{II}}(\text{L-2H})] + 2 \text{ CH}_3\text{COOH} + 6 \text{ H}_2\text{O}$

Synthesevorschriften

1. Synthese des Liganden H_2L :

In einem 250 ml-Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler und Tropftrichter werden 0,2 mol (15 ml) frisch destillierter Salicylaldehyd, *o*-HO-C₆H₄-CHO, und 100 ml Ethanol eingebracht und bis zum Sieden erhitzt. Zu dieser siedenden Lösung werden rasch 0,1 mol (7 ml) frisch destilliertes Etylendiamin, gegeben. Schon nach einigen Augenblicken, wenn die Lösung abgekühlt wird, bilden sich gelbe Kristalle aus. Der vollständige Niederschlag wird abgesaugt und aus 100 ml Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 77 %. Schmelzpunkt: 143 °C.

2. Synthese des Komplexes $\text{Co}(\text{salen})$

Die Synthese der Cobaltverbindung wird wegen deren Oxidationsanfälligkeit unter Schutzgas durchgeführt.

0,05 mol (13,4 g) Ligand HL werden in 50–70 ml Ethanol gelöst und zum Sieden erhitzt. Dabei wird Schutzgas durch die Lösung geleitet. In gleicher Weise erhitzt man 0,05 mol (12,5 g) Cobalt(II)-acetat-tetrahydrat, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 100 ml Ethanol und gibt die warme Lösung (Suspension) unter Schutzgas in die Lösung des Liganden. Man erhitzt die entstehende dunkelrote Lösung 15 min zum Sieden. Beim Abkühlen erhält man Kristalle, die abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet werden. Die Ausbeute beträgt 65 % (bezogen auf Cobalt(II)-acetat-tetrahydrat).

Eigenschaften

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{CoN}_2\text{O}_2$ MM 325,2 C 59,09 H 4,34 Co 18,12 N 8,61 O 9,84

Violett-bis rotbraune Nadeln, löslich in CHCl_3 , Benzen, Ethanol und Pyridin, unlöslich in Wasser und Ether. Umkristallisierbar aus heißem Benzen. Magnetisches Moment: $\mu_{\text{eff}} = 1,90$ B.M. Massenspektrum m/e (70 eV) 325 (M^+ , rel. Int. 100 %), 297 (10), 206 (2), 192 (5), 180 (13), 178 (8), 165 (17), 59 (18).

Anwendung $[\text{Co}(\text{salen})]$ ist ein Katalysator für die selektive Autoxidation von 2,6-disubstituierten Phenolen zu Chinonen. Es kann im festen Zustand bzw. in aprotischen komplexierenden Solvenzien reversibel Sauerstoff binden.

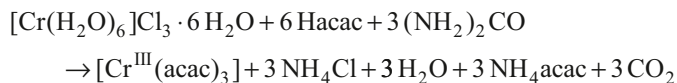
Präparat 42: Trisacetylacetonato-chrom(III), $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$

Literatur

Heyn, B.; Hipler, B.; Kreisel, G.; Schreer, H.; Walther, D.: *Anorganische Synthesechemie-ein integriertes Praktikum*, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg New York-London-Paris-Tokyo, 1987, S. 127.

Zusatzliteratur

- Hancock, R. D.; Sacks, H. W.; Thornton, R.; Thornton, D. A.: *Metal acetylacetonates: Interpretation of infrared spectra and new evidence for ligand field effects*, Inorg. & Nucl. Chem. Letters **3** (1967) Nr. 2, S. 51–55.
- Mizutani, K.; Sone, K.; Sagaki, T.: *Electronic absorption spectra of high-temperature solutions and vapors of chromium(III) and copper(II)*, Z. Anorg. Allg. Chem. **365** (1969) Nr. 3–4, S. 217–224.
- Krause, R.; Trabjerg, I.; Ballhausen, C.: *Excited state absorption spectrum of tris(acetylacetonato) chromium(III)* Acta Chem. Scand. **24** (1970) Nr. 2, S. 593–597.
- George, W. O.: *Infrared spectra of chromium(III)acetylacetonate and chromium(III)malondialdehyde*, Spectrochim. Acta A, **27** (1971) Nr. 2, S. 265–269.
- Pinchas, S.; Shamir, J.: *Vibrational metal-oxygen bands of acetylacetonone-metal complexes*, J. of Chem. Soc., Perkin Trans. 2, **10** (1975) S. 1098–1100.
- Lawson, C.: *Infrared absorption spectra of metal acetylacetonates*, Spectrochim. Acta **17** (1961) S. 248–258.

Reaktionsgleichung

Synthesevorschrift 0,05 mol (13,5 g) Chrom(III)-chlorid-hexahydrat, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, werden in 200 ml Wasser gelöst und im 500 ml Dreihalskolben mit 0,16 mol (16 g) Acetylaceton, Hacac, und 1,5 mol (90 g) Harnstoff, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, 12 Stunden lang am Rückfluss erhitzt. Nach der Filtration werden die rotvioletten Kristalle mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Eine Reinigung erfolgt durch Lösen in wenig heißem Toluol (etwa 10 ml), Filtration, Abdestillieren von 50 ml Lösungsmittel und Zutropfen von 250 ml n-Hexan zur 60 °C warmen Lösung. Nach mehrstündigem Kühlen auf –20 °C wird filtriert und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 88 %, bezogen auf das Chrom(III)-salz.

Eigenschaften

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{CrO}_6$ MM 349,3 C 51,57 H 6,06 Cr 14,88 O 27,48 %

Schmp.: 214 °C; violette Kristalle, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, Tetrahydrofuran, Benzen, Toluol. UV/Vis-Spektrum (n-Octanol): $\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ nm}$.

IR-Spektrum (Nujol) $[\text{cm}^{-1}]$: 1.587 s, 1.531 s, 1.435 m, 1.393 s, 1.377sh, 1.279 s, 1.194w, 1.020 m, 932 m, 793w, 774 m, 691 m, 678 m, 602 s, 463 s, 421w, 360 m (s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter)

Anmerkung: Im Praktikum „Grundlagen der anorganischen Synthesechemie“ (Versuch K 13, Institut für Anorganische Chemie, Universität Leipzig) wird die Durchführung der Synthese mit dem Einsatz von 0,9 g $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, und 2,0 g Acetylaceton, Hacac, sowie 7 g Harnstoff bei entsprechender Angleichung der übrigen Versuchsbedingungen empfohlen [B10].

Präparat 43: Trisacetylacetonato-eisen(III), $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ **Literatur**

Heyn, B.; Hipler, B.; Kreisel, G.; Schreer, H.; Walther, D.: *Anorganische Synthesechemie-ein integriertes Praktikum*, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg New York-London-Paris-Tokyo, 1987, S. 126.

Zusatzliteratur

Iball, J.; Morgan, C. H.: *A refinement of the crystal structure of ferric acetylacetonate*, Acta Cryst. **23** (1967) Nr. 2, S. 239–244.

Hancock, R.D.; Sacks, H. W. Thornton, R.; Thornton, D. A.: *Metal acetylacetonates: Interpretation of infrared spectra and new evidence for ligand field effects*, Inorg & Nucl. Chem. Letters **3** (1967) Nr. 2, S. 51–55.

Macdonald, C. G.; Shannon, J. S.: *Mass spectrometry and structures of metal acetylacetonates*, **19** (1966) Nr. 9, S. 1545–1566.

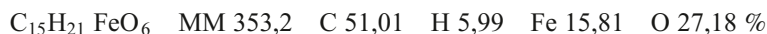
Lawson, C.: *Infrared absorption spectra of metal acetylacetonates*, *Spectrochim. Acta* **17** (1961) Nr. 3, S. 248–258.

Reaktionsgleichung



Synthesevorschrift 0,1 mol (27,0 g) Eisen(III)-chlorid-hexahydrat, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, werden in 150 ml Wasser gelöst und in einem 500 ml-Dreihalskolben mit 0,3 mol (30 g) Acetylaceton, Hacac, versetzt. Unter Rühren werden tropfenweise innerhalb einer Stunde 0,33 mol (13,1 g) Natriumhydroxid in 70 ml Wasser zugetropft. Nach kurzer Zeit bilden sich rote Kristalle, die nach 24 Stunden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet werden. Für viele Verwendungszwecke ist das Produkt genügend rein. Eine Umkristallisation erfolgt durch Lösen in heißem Toluol. Nach Abdestillieren des größten Teils des Lösungsmittels und Zugabe von n-Hexan wird vom Produkt abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 85 %, bezogen auf $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Eigenschaften



Rote Kristalle, gut löslich in Alkohol, Chloroform, Tetrahydrofuran, Benzen und Toluol, schwer löslich in Wasser.

UV/VIS-Spektrum (CHCl_3): 36 600 ($\lg \epsilon = 4.46$); 28 300 (3.52); 23 000 (3.51); 13 800 (0.5); 10 300 (0.2). Magnetisches Verhalten: $\mu_{\text{eff}} = 5.9 \text{ B.M.}$

IR-Spektrum (Nujol) [cm^{-1}] 1.582 s, 1.536 s, 1.431 m, 1.395 s, 1.357 s, 1.282 s, 1.197w, 1.021 m, 933 m, 803w, 771 m, 670 m, 560 m, 435 s, 410 m, 301 m (s = stark, m = mittel, w = schwach)

Präparat 44: Bis(acetylacetonato-kupfer(II)), $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$

Literatur

Heyn, B.; Hipler, B.; Kreisel, G.; Schreer, H.; Walther, D.: *Anorganische Synthesechemie-ein integriertes Praktikum*, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg New York-London-Paris-Tokyo, 1987, S. 125.

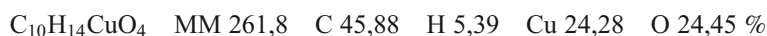
Zusatzliteratur

Johnson, P. R.; Thornton, D. A.: *Electronic spectra of copper(II) β -ketoenolates*, *J. of Molec. Struct.* **29** (1975) Nr. 1, S. 97–103.

Lawson, C.: *Infrared absorption spectra of metal acetylacetonates*, *Spectrochim. Acta* **17** (1961) S. 248–258.

Reaktionsgleichung

Synthesevorschrift 0,05 mol (12,1 g) Kupfer(II)-nitrat-trihydrat, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, werden im Becherglas in 100 ml Wasser gelöst. Unter Rühren werden 17 ml wässrige, konzentrierte Ammoniak-Lösung hinzuge tropft, so dass sich das tiefblaue Tetramminkupfer(II), $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, bildet. Nach tropfenweiser Zugabe von 0,12 mol (12,0 g) Acetylaceton, Hacac, und einstündigem Rühren wird vom hellblauen, schwerlöslichen Produkt abfiltriert. Man wäscht dieses mit Wasser und wenig Ethanol und trocknet an der Luft. Eine Feinreinigung erfolgt durch Lösen in möglichst wenig heißem Chloroform, Abfiltrieren sowie Abdestillieren des größten Teiles des Lösungsmittels. Die Zugabe von 40 ml Ethanol und Kühlen auf -30°C ergibt das Reinprodukt, das nach Filtration mit wenig Ethanol gewaschen wird. Die Ausbeute beträgt 85–90 %, bezogen auf eingesetztes Kupfer(II)-nitrat-trihydrat.

Eigenschaften

Hellblaue Kristalle, wenig löslich in Wasser und Ethanol, löslich in Chloroform und Toluol. Magnetisches Moment: $\mu_{\text{eff}} = 1,95 \text{ BM}$. Quadratisch-planare Molekülstruktur. Elektronenspektrum (Methanol) [kK] 34,3 ($\epsilon = 25850$), 41,7 (14.510). IR-Spektrum (Nujol) [cm^{-1}]: 1.585vs, 1.560 s, 1.460sh, 1.429 m, 1.362 m, 1.279 m, 1.192w, 1.020 m, 937 m, 783 s, 698 m, 682 m, 667 m, 621 m, 459 s, 435 m (vs = sehr stark, s = stark, m = mittel w = schwach).

Präparat 45 Kaliumbisoxalatocuprat(II)-dihydrat, $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ **Literatur**

- Wiskamp, V.: *Umweltfreundlichere Versuche im Anorganisch-Analytischen Praktikum*, VCH Weinheim, 1995, S. 56–57.
- Kirschner, S.: *Potassium dioxalatocuprate(II) 2 Hydrate*, Inorg. Synth. VI (1960), S. 1–2.

Zusatzliteratur

- Brauer, G.: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Band 2, Ferdinand-Enke Verlag Stuttgart, 1978, S. 991.
- Darley, J. R.; Hoppe, J. I.: *Thermal decomposition of potassium bisoxalatocuprate(II) dihydrate. Inorganic-analytical experiment*, J. Chem. Educ. 49 (1972) Nr. 5, S. 365–366.

Reaktionsgleichung

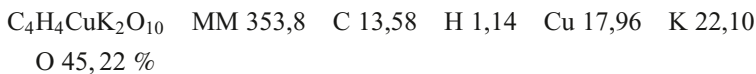
- a. $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 $\text{K}_2[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- b. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
 $+ \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Synthesevorschrift

- a. 0,087 mol (16 g) Kaliumoxalat-hydrat, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, werden in 50 ml dest. Wasser in der Siedehitze gelöst und zu einer Lösung von 0,02 mol (5 g) Kupfertetramminsulfat-hydrat, $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, in 12 ml Wasser gegeben. Dann gibt man tropfenweise gerade soviel konz. Schwefelsäure zu, bis die tiefblaue in eine türkisblaue Farbe übergeht. Die Reaktionsmischung besitzt dann einen pH-Wert zwischen 4 und 6. Man stellt mindestens eine Stunde in ein Eisbad oder über Nacht im geschlossenen Gefäß in den Kühlschrank, saugt die türkisfarbenen Kristalle ab, wäscht sie mehrfach mit eiskaltem Wasser und trocknet sie im Exsikkator.

Anmerkung: Im Praktikum „Grundlagen der anorganischen Synthesechemie“ (Versuch K 14b, Institut für Anorganische Chemie, Universität Leipzig) wird die Durchführung der Synthese mit dem Einsatz von 0,5 g $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und 1,0 g $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, sowie ca. 1 ml verd. H_2SO_4 bei entsprechender Angleichung der übrigen Versuchsbedingungen empfohlen [B10].

- b. Eine Lösung von 0,05 mol (12,5 g) Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat, $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, in 25 ml Wasser wird auf 90 °C erhitzt und rasch unter kräftigem Rühren zu einer auf 90 °C gebrachten Lösung von 0,2 mol (36,8 g) Kaliumoxalat-hydrat, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, in 100 ml Wasser gegeben. Die Lösung wird dann auf 10 °C in einem Eis-Wasser-Bad abgekühlt, der gebildete Niederschlag abfiltriert, schnell mit 25 ml kaltem Wasser gewaschen und bei 50 °C 12 Stunden lang getrocknet. Die Ausbeute beträgt 97 % der Theorie (17,1 g).

Eigenschaften

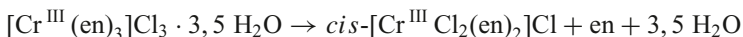
Löslich in warmem Wasser, dabei allmähliche Zersetzung zu CuC_2O_4 (Ausfällung). Durch starke Säuren erfolgt eine Beschleunigung der Zersetzung. Oberhalb 150 °C erfolgt schnelle Wasserabgabe, bei 260 °C Zersetzung.

Präparat 46: *cis*-Dichloro-bis(ethylendiamin)chrom(III)-chlorid, *cis*-[Cr^{III}Cl₂(en)₂]Cl, und *trans*-Dichloro-bis(ethylendiamin)chrom(III)-chlorid, *trans*-[Cr^{III}Cl₂(en)₂]Cl

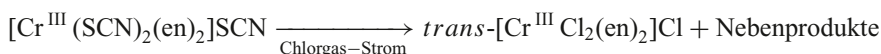
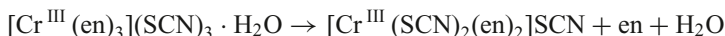
Literatur

Thiele, K.-H.(ff): *Lehrwerk Chemie AB 7, Reaktionsverhalten und Syntheseprinzipien*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1976, S. 203.

Reaktionsgleichungen Für *cis*-Dichloro-bis(ethylendiamin)chrom(III)-chlorid:



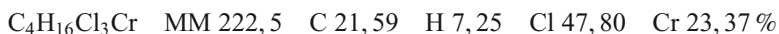
Für *trans*-Dichloro-bis(ethylendiamin)chrom(III)-chlorid:



Synthesevorschriften *cis*-Dichloro-bis(ethylendiamin)chrom(III)-chlorid

Tris(ethylendiamin)chrom(III)-chlorid, [Cr^{III}(en)₃]Cl₃ · 3,5H₂O, wird aus einer 1 %igen Ammoniumchloridlösung umkristallisiert (NH₄Cl katalysiert die thermische Umlagerung des Komplexes), vorsichtig getrocknet, in dünner Schicht in einer Porzellanschale ausgebreitet und langsam auf eine Temperatur von genau 210 °C erhitzt. Das Salz färbt sich unter Abspaltung von Ethylendiamin innerhalb von etwa 2 Stunden rotviolett. Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit eiskalter, konzentrierter Salzsäure gewaschen und getrocknet. Die Substanz kann durch Lösen in Wasser und Ausfällen mittels konzentrierter Salzsäure, allerdings unter erheblichen Verlusten, gereinigt werden.

Eigenschaften



Rotvioletttes Kristallpulver, löslich in Wasser, schwer löslich in konzentrierter Salzsäure.

trans-Dichloro-bis(ethylendiamin)chrom(III)-chlorid: Zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 0,05 mol (20 g) [Cr^{III}(en)₃]Cl₃ · 3,5H₂O in 100 ml Wasser gibt man unter Rühren eine konzentrierte Lösung von 0,5 mol (38 g) Ammoniumthiocyanat, NH₄SCN. Es scheidet sich schwerlösliches [Cr(en)₃](SCN)₃ · H₂O ab, das abgesaugt, aus einer 1 %igen Ammoniumthiocyanat-Lösung umkristallisiert und analog dem [Cr^{III}(en)₃]Cl₃ · 3,5 H₂O (s. oben)

umgelagert wird. Man kristallisiert das verbleibende gelbrote *trans*-[Cr^{III}(SCN)₂(en)₂]SCN aus heißem Wasser um, suspendiert die erhaltene Substanz in Wasser und leitet einen starken Chlorgasstrom ein. Dabei scheidet sich die *trans*-Verbindung als grünes Kristallpulver aus der sich rotviolett verfärbenden Lösung aus. Die Komplexverbindung ist durch Sulfationen verunreinigt und wird daher in möglichst wenig konzentrierter Salzsäure gelöst und in einem Exsikkator über einer Schale mit konz. Salzsäure aufbewahrt. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich das *trans*-[Cr^{III}Cl₂(en)₂]Cl · HCl · 2H₂O ab das durch vorsichtiges Erwärmen auf 100 °C vom gebundenen Chlorwasserstoff befreit wird.

Eigenschaften

C₄H₁₆Cl₃Cr MM 222,5 C 21,59 H 7,25 Cl 47,80 Cr 23,37 %

Blaugüne Kristalle, löslich in Wasser.

2.2.4.2 Substitution von Acidoliganden

Präparat 47: *cis*-Diammin-dichloro-platin(II), *cis*-[Pt^{II}Cl₂(NH₃)₂]

Literatur

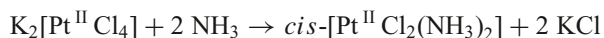
Heyn, B.; Hipler, B.; Kreisel, G.; Schreer, H.; Walther, D.: *Anorganische Synthesechemie-ein integriertes Praktikum*, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg New York-London-Paris-Tokyo, 1987, S. 98.

Zusatzliteratur

Iakovidis, A.; Hadjiliadis, N.; Schoellhorn, H.; Thewalt, U.; Troetscher, G.: *Interaction of cis-diamminedichloroplatinum with amino acids. The crystal structures of cis-[Pt(NH₃)₂(gly)]NO₃; cis-[Pt(NH₃)₂(ala)]NO₃ and cis-[Pt(NH₃)₂(val)]NO₃*, Inorg. Chim. Acta **164** (1989) Nr. 2, S. 221–229.

Arpalahti, J.; Sillanpaa, R.; Mikola, M.: *Facile isolation and crystal structure determination of trans-[PtCl(OH)(NH₃)₂]·H₂O*, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1994** (9), S. 1499.

Reaktionsgleichung

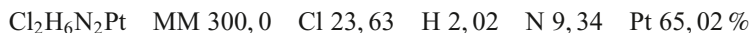


Synthesevorschrift In einem Becherglas werden unter Rühren bei Raumtemperatur 0.0024 mol (10,0 g) Kalium-tetrachloroplatinat(II), K₂[Pt^{II}Cl₄], in 60 ml destilliertem Wasser gelöst und diese Lösung mit Ammoniak auf einen pH-Wert 7 eingestellt. Zu der Lösung fügt man unter Rühren eine Lösung von 0,19 mol (10 g) Ammoniumchlorid, NH₄Cl, in 27 ml Wasser und gibt dann noch 50 mmol Ammoniak (als 7-molare Lösung) hinzu. Dabei stellt sich ein pH-Wert von 8,5–9 ein. Es bildet sich ein gelbgrüner Niederschlag. Die Fällung ist nach 4 bis 6 Stunden vollständig. Die Mutterlauge verbleibt schwach gelb, fast farblos. Sollte die Mutterlauge noch rot farbig sein, dann ist die Reaktion nur unvollstän-

dig abgelaufen. Die Reaktionsmischung wird nun auf ca. 5 °C abgekühlt und das ausgefallene Produkt abfiltriert. Zur Reinigung wird das Produkt in 0,1 n Salzsäure (man benötigt 80 ml/1 g Rohprodukt) bei 85 °C gelöst und die Lösung heiß abfiltriert. Beim Abkühlen scheidet sich *cis*-Diammin-dichloro-platin(II), *cis*-[Pt^{II}Cl₂(NH₃)₂], in Form gelber Kristalle ab. Eine andere Möglichkeit der Reinigung des Rohproduktes besteht darin, dieses in 250 ml Dimethylformamid zu lösen, die Lösung zu filtrieren und durch Zugabe von 400 ml 0,1N Salzsäure das Produkt auszufällen. Die Aubeute beträgt 65 % (bezogen auf K₂[Pt^{II}Cl₄]).

Die Mutterlaugen der Reaktion und der Umkristallisation können auf Platin und daraus mit konzentrierter Salzsäure und Chlor auf Hexachloroplatin(IV)säure aufgearbeitet werden, um Platinverluste zu vermeiden (s. Literatur).

Eigenschaften



gelbe Nadeln, löslich in Dimethylformamid, wenig löslich in Wasser.

Anwendung Der Komplex wird als Chemotherapeutikum zur Behandlung von Krebserkrankungen angewandt (s. Abschn. 3.1). Zum Reaktionsmechanismus s. Abschn. 1.6.

Präparat 48: Trichloro-ethylen-platinat(II)-hydrat, (Zeise-Salz), K[Pt^{II}Cl₃(C₂H₄)] · H₂O

Literatur

Chock, B.; Halpern, J.; Paulik, F. E.: *Potassium trichloro(ethene)platinate(II) (Zeise' salt)*, Inorg. Synth. **XXVIII** (1990) S. 349–351.

Zusatzliteratur

Thayer, J. S.: *Historical origins of organometallic chemistry. I. Zeise's salt*, J. Chem. Educ. **46** (1969) Nr. 7, S. 442–443.

Jarvis, J. A. J.; Kilbourn, B.; Owston, P. G.: *Redetermination of the crystal and molecular structure of Zeise's salt*, K[PtCl₃(C₂H₄)] · H₂O, Acta Cryst. B **27** (1971) Nr. 2, S. 366–372.

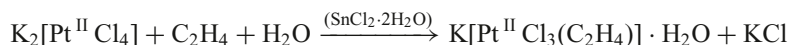
Kato, H.: *Electronic structure of Zeise's salt*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **44** (1971) Nr. 2, S. 348–354.

Grogan, M.; Nakamoto, K.: *Infrared spectra and normal coordinate analysis of metal-olefin complexes. I. Zeise's salt, potassium trichloro-(ethylene)platinate(II) monohydrate*, J. Amer. Chem. Soc. **88** (1966) Nr. 23, S. 5454–5460.

MacNevin, W. M.; Giddings, A.; Foris, A.: *Preparation of Zeise's salt and ethylene platinum(II) chloride*, Chem. & Ind. **1958**, S. 557.

Joy, J. R.; Orchin, M.: *Hydrolysis of Zeise's salt*, Zeitschr. Anorg. Allg. Chem. **305** (1960) Nr. 3–4, S. 236–240.

Reaktionsgleichung



Synthesevorschrift In einen 125 ml-Erlenmyer-Kolben werden 0,0011 mol (4,5 g) Kalium-tetrachloroplatinat(II), $K_2[PtCl_4]$, und 45 ml 5 M Salzsäure gebracht. Das Gefäß wird mit einem Aufsatz, der ein Gaseinleitungsrohr, das in die Lösung eintaucht, mit Anschluss für einen Polyethylenschlauch und einen weiteren Anschluss für einen Gasableitungsschlauch enthält, verschlossen. Durch den erstgenannten wird 30 min lang ein Gasstrom von Ethylen/Stickstoff eingeleitet. Anschließend wird 0,002 mol (0,45 g) Zinn(II)-chlorid-dihydrat, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, in ein 5 ml-Gefäß gegeben, das mit einem Aufsatz mit 2 Anschlüssen für Gaseinleitung bzw. -ableitung versehen ist und ein Stickstoff-Strom eingeleitet, um Sauerstoff zu entfernen. Dann wird 5 ml von Sauerstoff befreites Wasser zum Zinn(II)-chlorid-dihydrat zugegeben. Die Mischung wird dann in die Platin(II)-Lösung gebracht. Es muss vermieden werden, dass während dieser Operationen Luft eindringt. Nun lässt man langsam einen Strom von Ethylengas unter stetem Rühren 2 bis 4 Stunden lang durch die Reaktionsmischung passieren. Die ursprünglich rotbraune Lösung färbt sich gelb, und die Hauptmenge des festen Produktes löst sich auf. Man erwärmt die Lösung auf 40–45 °C und filtriert über eine Glasfilterplatte (Filterpapier darf nicht verwendet werden). Das Filtrat wird in einem Eisbad abgekühlt, wobei sich ein gelber Niederschlag, das Zeise-Salz, abscheidet. Es wird wiederum filtriert, mit wenig Eiswasser gewaschen und schließlich an der Luft bei Raumtemperatur getrocknet. Ausbeute: 3 g (86 % der Theorie). Aus der Mutterlauge lässt sich noch mehr Produkt durch Abkühlung erhalten. Es kann aus 5 M Salzsäure umkristallisiert werden. Das Kristallwasser kann durch 16-stündiges Aufbewahren im Vakuum entfernt werden.

Eigenschaften

$C_2H_6Cl_3KO Pt$ MM 384,9 C 6,21 H 1,56 Cl 27,51 K 10,11 O 4,14 Pt 50,46 %

Gelbe Nadeln, die bei Raumtemperatur stabil sind. Das Ethylen wird bei Temperaturen >180 °C abgegeben. UV/VIS-Spektrum: $\lambda_{max} = 333 \text{ nm}$; $\epsilon_{max} = 230$.

IR-Spektrum (KBr) $[cm^{-1}]$: 3.098, 3.010, 2.975, 2.920, 1.526, 1.428, 1.418, 1.251, 1.023, 730, 407, 339, 331, 210, 161, 121. Raumgruppe: $P2_1/c$; $a = 11,212(3) \text{ \AA}$, $b = 8,424(6) \text{ \AA}$, $c = 9,696(6) \text{ \AA}$; $\beta = 107,52(4)^\circ$. 4 Moleküle befinden sich in der Elementarzelle, die Bindungslänge $dc = c = 1,37(3) \text{ \AA}$ ist etwas länger als im freien $H_2C = CH_2$.

Bei der Reaktion von Zeise Salz mit Wasser entstehen unter verschiedenen Bedingungen Ethylen, Acetaldehyd und Spuren Ethanol.

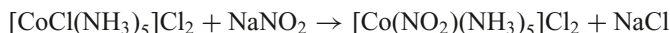
Präparat 49: Nitropentammin-cobalt(III)-chlorid, $[Co(NO_2)(NH_3)_5]Cl_2$, und Nitritopentammin-cobalt(III)-chlorid, $[Co(ONO)(NH_3)_5]Cl_2$

Literatur

Thiele, K.-H.(ff): *Lehrwerk Chemie AB 7, Reaktionsverhalten und Syntheseprinzipien*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1976, S. 199.

Zusatzliteratur

- Brauer, G. (Hg): *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Band 3, Ferdinand Enke-Verlag Stuttgart, 1978, S. 1678/1679.
- Phillips, W.M.; Choi, S.; Larrabee, J. A.: *Kinetics of pentaamminenitrocobalt(III) to pentaamminenitrocobalt(III) linkage isomerization*, revisited, J. Chem. Educ. **67** (1990) Nr. 3, S. 267–269.
- Johnson, D. A.; Pashman, K. A.: *Low temperature transients in the solid state photochemical linkage isomerization of nitropentamminecobalt(III) chloride*, Inorg. Nucl. Chem. Letters **11** (1975) Nr. 1, S. 23–28.
- Boldyreva, E. V.; Kivikovski, J.; Howard, J. A. K.: *Pentaamminenitrocobalt(III)chloride nitrate at 290 K and 150 K*, Acta Cryst. **C 53** (1997) Nr. 5, S. 526–528.
- Werner, A.; Miolatti, A.: *Beiträge zur Konstitution anorganischer Verbindungen*, Z. phys. Chem. **14** (1894), S. 506–521.
- Jørgensen, S. M.: *Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodumbasen*, Z. Anorg. Allg. Chem. **5** (1894) Nr. 1, S. 147–196 (S. 168).

Reaktionsgleichung**Synthesevorschriften** Nitropentammin-cobalt(III)-chlorid, $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$

Man löst 0,05 mol (12,5 g) Chloropentammin-cobalt(III)-chlorid, $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$, (→ Präparat 26) unter Erwärmung in einem Erlenmeyerkolben in 150 ml 2 %iger Ammoniak-Lösung, filtriert heiß, lässt abkühlen und säuert mit verdünnter Salzsäure schwach an. Nach Zusatz von 0,17 mol (12 g) Natriumnitrit, NaNO_2 , wird nun auf dem Wasserbad erwärmt, bis sich ein anfangs auftretender Niederschlag wieder aufgelöst hat. Man lässt abkühlen, fügt vorsichtig 125 ml konzentrierte Salzsäure hinzu, filtriert den sich bildenden Niederschlag ab, wäscht diesen mit 20 %iger Salzsäure und mit Ethanol und trocknet an der Luft. Die Ausbeute beträgt etwa 65 % der Theorie.

Eigenschaften

$\text{Cl}_2\text{CoH}_{15}\text{N}_6\text{O}_2$ MM 261,0 Cl 27,17 Co 22,58 H 5,79 N 32,20 O 12,26 %

Braungelbe, irisierende monoklin prismatische Kristalle; oberhalb 210 °C völlige Zersetzung unter Entwicklung von N_2 und NH_3 und Bildung eines Rückstandes von Co_2O_3 . Löslichkeit 1 Teil Komplexsalz löslich in 40 Teilen Wasser bei 21 °C. Raumgruppe C2/c, monoklin, Gitterparameter: $a = 10,338(2) \text{ \AA}$, $b = 8,687(2) \text{ \AA}$, $c = 10,756(2) \text{ \AA}$; $\beta = 95,058(1)^\circ$; $Z = 4$.

Nitritopentammin-cobalt(III)-chlorid, $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$

Entsprechend der Vorschrift zur Gewinnung des Nitrokomplexes wird eine Lösung von 0,05 mol (12,5 g) Chloropentammin-cobalt(III)-chlorid, $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ (→ Präparat 26) in Ammoniak filtriert, abgekühlt und mit verdünnter Salzsäure genau neutralisiert. Anschließend löst man darin 0,36 mol (25 g) Natriumnitrit, NaNO_2 , gibt langsam 10 ml 20 %ige Salzsäure hinzu, lässt 2 Stunden lang unter Kühlung mit Wasser stehen, filtriert

die ausgeschiedenen Kristalle ab, wäscht mit kaltem Wasser sowie Ethanol und trocknet an der Luft.

Eigenschaften

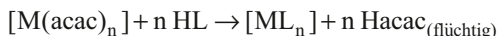
$\text{Cl}_2\text{CoH}_{15}\text{N}_6\text{O}_2$ MM 261,0 Cl 27,17 Co 22,58 H 5,79 N 32,20 O 12,26 %

Rötliches, chamoisfarbenes Kristallpulver; schwer löslich in kaltem Wasser (4x weniger als die isomere Nitroverbindung); allmähliche Umwandlung in die isomere Nitroverbindung. Dieser Übergang lässt sich IR-spektroskopisch verfolgen.

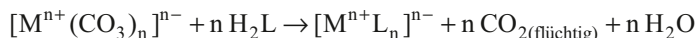
2.2.4.3 Substitution flüchtiger Liganden

Die Synthese von Metallkomplexen durch Substitution flüchtiger Liganden besitzt Vorteile gegenüber anderen Methoden bezüglich der Erlangung höherer Ausbeuten und größerer Reinheit der Produkte. Zu diesem Zweck haben sich zwei Synthesewege bewährt: Die sogenannte „Acetylaceton-Methode“ und die Substitution von Carbonato-Liganden über deren Verflüchtigung in Form von Kohlendioxid, CO_2 , bekannt als „Kohlendioxid-Methode“.

Bei Anwendung der Acetylaceton-Methode [B17] wird der zu substituierende Ligand acac- durch den Eintrittsliganden HL protoniert, und Hacac verflüchtigt sich beim Sieden zusammen mit Lösungsmittel als ein azeotropes Gemisch, und der anionische Ligand L^- wird an das Metall koordiniert gemäß:



Bei Anwendung der Kohlendioxid-Methode wird der Ligand CO_3^{2-} (Carbonat) in Gegenwart einer Säure substituiert, und CO_2 entweicht gasförmig gemäß:



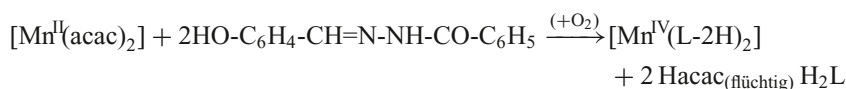
Präparat 50: {Bis(salicylaldehydbenzoylhydrazonato(2-))mangan(IV), $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{L-2H})_2]$ }

Literatur

Salicylaldehydbenzoylhydrazon: Johnson, D. K.; Murphy, T. B.; Rose, N. J.; Goodwin, W.; Pickart, L.: *Cytotoxichelating and chelates. 1. Inhibition of DNA synthesis in cultured rodent and human cells by aroylhydrazones and by copper(II) complex of a salicylaldehyde benzoyl hydrazone*, Inorg. Chim. Acta **67** (1982) S. 159–165.

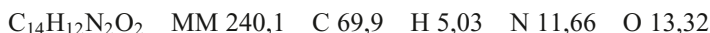
{Bis(salicylaldehydbenzoylhydrazonato(2-))mangan(IV): Banße, W.; Ludwig, E.; Mickler, W.; Uhlemann, E.; Hahn, T.; Lügger, T.; Lehmann, A.: *Mangan(IV)Komplexe mit dreizähligen, diaciden Liganden. Kristallstruktur von Acetylacetonato-salicylaldehydhydrazonato(2-)-methanol-mangan(III)*, Z. Anorg. Allg. Chem. **621** (1995) Nr. 9, S. 1483–1488.

Reaktionsgleichung



Synthesevorschriften

1. Salicylaldehydbenzoylhydrazon: 0,02 mol (2,7 g) Benzoylhydrazid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-NH-NH}_2$, werden in 40 ml Ethanol/Wasser-Gemisch (1:3 v/v) gelöst. Eine Lösung von 0,02 mol (2,44 g) Salicylaldehyd, $o\text{-(OH)-C}_6\text{H}_4\text{-CHO}$, in 20 ml Ethanol wird zur Hydrazid-Mischung unter Rühren hinzugefügt und die resultierende Mischung auf einem Dampfbad 20 min lang erhitzt. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisiert Salicylaldehydbenzoylhydrazon aus, es wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Die Umkristallisation zum reinen Produkt erfolgt aus Ethanol, wässrigem Ethanol oder i-Propanol. Die Ausbeute beträgt 50–80 % der Theorie.



m/z 240,1(100% rel. Int.), 241,1(16%), 242,1(11,1)

2. {Bis(salicylaldehydbenzoylhydrazonato(2-))mangan(IV)}
0,001 mol (0,25 g) Bis(acetylacetonato)mangan(II), $[\text{MnII}(\text{acac})_2]$, und 0,002 mol (0,48 g) Salicylaldehydbenzoylhydrazon, $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CH=N-NH-CO-C}_6\text{H}_5$, werden in trockenem Methanol unter Luftzufuhr 60 min am Rückfluss erhitzt. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Die Ausbeute beträgt 40 % der Theorie.

Das gleiche Produkt lässt sich auch unter gleichen Reaktionsbedingungen aus Mangan(III)-acetat-dihydrat, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und dem Liganden Salicylaldehydbenzoylhydrazon darstellen (Ausbeute: 75 % d. Th.)

Eigenschaften

Dunkelbraunes Pulver, Schmelzpunkt: 312 °C. Magnetisches Moment: $\mu_{\text{eff}} = 3,81$ B.M (entspricht d^3 -Konfiguration), Massenspektrum: (m/e) M^+ 531 (Molekülionenpeak). Starke Absorptionsbande bei $\lambda_{\text{max}} = 412$ nm.

Präparat 51: Tris(glycinato)cobalt(III), fac, mer-[Co^{III}(H₂N-CH₂-COO)₃]**Literatur**

Kauffman, G. B.; Carbassi, M.; Kyano, E.: *(Trisglycinato)cobalt(III)*, Inorg. Synth. **XXV** (1989), S. 135–139.

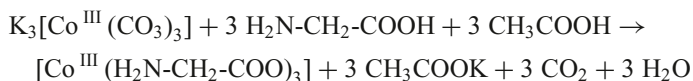
Zusatzliteratur

Ley, H.; Winkler, H.: *Ueber Stereoisomerie bei inneren Komplexsalzen*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42** (1909) S. 3894–3902.

Mort, M.; Shibata, M.; Kyuno, E.; Kanaya, M.: *Syntheses of metal complexes. V. Preparation and absorption spectra of the cobalt(III) complexes of amino acids*, Bull Chem. Soc. Jpn. **34** (1961) S. 1837–1842.

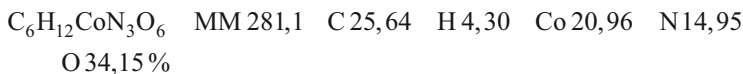
- Nakamoto, K.; Morimoto, Y.; Martell, A. E.: *Infrared spectra of aqueous solutions I. Metal chelate compounds of amino acids*, J. Amer. Chem. Soc. **83** (1961) Nr. 22, S. 4528–4532.
- Casella, L.; Pasini, A.; Ugo, R.; Visca, M.: *Reactions of amino acids coordinated to metal ions. Part 1. Investigation of the condensation of formaldehyde and metal-coordinated glycine*, J. of Chem. Soc. Dalton Transact. **1980** (9) S. 1655–1663.
- Gerlach, H.; Muellen, K.: *Configuration of the trisglycinatocobalt(III) complex stereoisomers*, Helv. Chim. Acta **57** (1974) Nr. 7, S. 2234–2237.
- Jursik, F.: *Thin layer chromatographic separation of cis-trans isomers of tris(glycinato)cobalt(III)*, J. of Chromatogr. **35** (1968) Nr. 1, S. 126–128.

Reaktionsgleichung



Synthesevorschrift 0,012 mol (9 g) Glycin, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, werden zur grünen Lösung von Kalium-tris-carbonato-cobaltat(III), $\text{K}_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CO}_3)_3]$, (Lösung C; → Präparat 33, erhalten nach der Methode 1) hinzugegeben. Man erhitzt die Mischung im Wasserbad auf 60–70 °C etwa 30 min lang, bis die grüne Farbe der Lösung sich in eine blauviolette gewandelt hat. Danach werden 21 ml 6 N Essigsäure unter Rühren zugetropft (1 Tropfen/5 Sekunden), wobei die Temperatur auf 60–70 °C gehalten wird. Ein geringer, zugegebener Überschuss von 0,5 ml Essigsäure komplettiert die Reaktion. Dann wird kräftig bis zur Beendigung der CO_2 -Entwicklung und dessen Entweichen gerührt. Die Lösung nimmt eine rotviolette Farbe an. Die Lösung wird auf 2/3 ihres Ausgangsvolumens eingengt und über Nacht aufbewahrt. Der kristalline rosarote Niederschlag der weniger löslichen Verbindung (*fac*-(β)-Isomeres) wird auf einem Glasfilter mittlerer Porosität gesammelt. Man wäscht portionsweise mit je drei 10 ml kaltem Wasser, Ethanol und Diethylether. Das Produkt wird im Vakuum 2 Stunden bei 100 °C getrocknet. Das Filtrat wird im Vakuumrotationsverdampfer eingengt, bis die löslicheren violetten Kristalle des *mer*-(α)-Isomeren ausfallen. Der Niederschlag wird wiederum auf einer Glasfilterplatte mittlerer Porosität gesammelt. Das Produkt wird genauso gewaschen wie das *fac*-(β)-Produkt. Die Ausbeute beträgt für das *fac*-(β)-Isomer 2,1 g (18,7 %) und das *mer*-(α)-Isomere 2,7 g (24 %).

Eigenschaften



fac-(β)-Isomer: rote Kristalle UV/Vis (H_2O) 520 nm; 372 nm; IR-Spektrum [cm^{-1}]: 1636 (asymm.COO-Bande).

mer-(α)-Isomer: violette Kristalle, UV/Vis (H_2O) 540 nm; 370 nm. IR-Spektrum [cm^{-1}]: 1.625 (asymm.COO-Bande); 1.364 (symm. COO-Bande)

2.2.5 Synthesen mittels Reaktionen koordinierter Liganden

Präparat 52: Tris(3-bromacetylacetonato)-cobalt(III), $[\text{Co}^{\text{III}}\text{L}_3]$

Literatur

Collman, J. P.; Moss, R. A.; Maltz, H.; Heindel, C. C.: *The Reaction of Metal Chelates. I. Halogenation of Metal Chelates of 1,3- Diketones*, J. Amer. Chem. Soc. 83 (1961), S. 534.

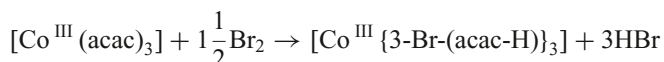
Zusatzliteratur

Larsson, R.; Eskilsson, O.: *Infrared spectra of some tris(acetylacetonato)metal(III)complexes and some bromo- and nitro-analogs in chloroform solution*, Acta Chem. Scand. 23 (1969) Nr. 5, S. 1765–1779.

Srivasta, S.; Badrinarayanan, S.; Mukhedkar, A. J.: *X-ray photoelectron spectra of metal complexes of substituted 2,4-pentanediones*, Polyhedron 4 (1985) Nr. 3, S. 409–414.

Fleming, C.A.; Thornton, D. A.: *3-substituted 2,4-pentanedione complexes., Electronic spectra*, J. of Molec. Struct. 25 (1975) Nr. 2, S. 271–279.

Reaktionsgleichung



Synthesevorschrift Eine Lösung von 0,076 mol (12,1 g) Brom, Br_2 , in 20 ml Eisessig wird langsam unter Rühren zu einer Lösung von 0,017 mol (6 g) Tris-(acetylacetonato)-cobalt(III), $\text{Co}(\text{acac})_3$ (\rightarrow Präparat 29) und 0,052 mol (5,1 g) Kaliumacetat, KOOCCH_3 , in 150 ml Eisessig bei 30 °C gegeben. Nach 5 min wird der Niederschlag gesammelt, filtriert, mit Wasser, Natriumbicarbonat Lösung, Natriumsulfit-Lösung und nochmals mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute beträgt 53 % der Theorie.

Eigenschaften

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{Br}_3\text{CoO}_6$ MM 592,9 C 30,38 H 3,06 Br 40,43 Co 9,94 O 16,19%

Schwarzgrüne Kristalle, Schmp.: 232–233 °C; IR-Spektrum (CHCl_3)[cm^{-1}]: 1.548, 1.446, 1.420, 1.415, 1.359, 1.340, 474, 456; in CH_2Cl_2 : 475, 456, 381, 367, 361.

Präparat 53: Tris(3-bromacetylacetonato)chrom(III), $[\text{Cr}^{\text{III}}\{3\text{-Br-(acac-H)}\}_3]$

Literatur

Collman, J. P.: *Tris(3-bromoacetylacetonato)chromium(III)*, Inorg. Synth. VII (1963), S. 134–136.

Zusatzliteratur

- Collman, J. P.; Moss, R. A.; Maltz, H.; Heindel, C. C.: *The Reaction of Metal Chelates. I. Halogenation of Metal Chelates of 1,3-Diketones*, J. Amer. Chem. Soc. **83** (1961), S. 531. Reihlein, H.; Illig, R.; Wittig, R.: *Über die Reaktionsfähigkeit komplex gebundener organischer Verbindungen*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. B **58** (1925) Nr. 1, S. 12–19.
- Kluiber, R. W.: *Inner Complexes III. Ring Bromation of β -Dicarbonyl Chelates*, J. Amer. Chem. Soc. **82** (1960) Nr. 18, S. 4839–4842.
- Bancroft, G. M.; Reichert C.; Westmore, J. B.; Gesser, H. D.: *Mass spectral studies of metal chelates. III. Mass spectra and appearance potentials of substituted acetylacetonates of trivalent chromium. Comparison with other trivalent metals of the first transition series*, Inorg. Chem. **8** (1969) Nr. 3, S. 474–480.

Reaktionsgleichung



Synthesevorschrift Zu einer Lösung von 0.014 mol (5,0 g) Chrom(III)-acetylacetonat, $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ (\rightarrow Präparat 42) in 75 ml Chloroform werden 0,044 mol (8,0 g) N-Bromsuccinimid gegeben [N-Bromsuccinimid wird gereinigt durch Auflösen der Verbindung in einer geringen Menge siedenden Wassers und schnelles Abfiltrieren der heißen Mischung in ein Becherglas. Die ausgeschiedenen weißen Kristalle werden abfiltriert und in einem Vakuumexsikkator getrocknet. Ungereinigtes Edukt führt zu Ausbeuteverlusten!] und die Mischung 5 min zum Sieden erhitzt. Dabei muss kräftig gerührt werden, um einen Siedeverzug zu vermeiden. Die ursprünglich violettfarbene Lösung wird tiefgrün, und es bildet sich ein brauner Niederschlag. Die Mischung wird in eine Abdampfschale überführt und das Lösungsmittel in einem Luftstrom abgetrennt. Der braune Niederschlag wird auf einer Filternutsche gesammelt und zuerst mit 15 ml 95 %igem Ethanol, dann mit zwei 15 ml-Portionen einer 5 %igem wässrigen Natriumhydrogensulfit-Lösung, danach mit 20 ml Wasser, gefolgt von zwei 20 ml-Portionen heißem 95 %igem Ethanol gewaschen. Obwohl die ethanolische Waschlösung sich grün färbt, geht nur wenig Produkt bei diesem Verfahrensschritt verloren. Das luftgetrocknete braune Pulver wird in 50 ml siedendem Benzen gelöst, die Lösung filtriert und mit 100 ml siedendem n-Heptan vereinigt. Die Mischung wird dann im Verlaufe von 4 Stunden auf Raumtemperatur gekühlt, danach in ein Eisbad gebracht und filtriert. Die braunen Kristalle werden mit zweimal je 10 ml von 95 %igem Ethanol gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute beträgt 70 bis 75 % der Theorie (5,8 bis 6,2 g).

Eigenschaften

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{Br}_3\text{CrO}_6$ MM 586,0 C 30,74 H 3,10 Br 40,91 Cr 8,87 O 16,38 %

Dunkelrotbraune Kristalle, Schmp.: 227–229 °C. Löslich in Benzen mit grüner Farbe.

Der Komplex bildet ein stabiles Addukt mit Chloroform (Schmp.: 240–241 °C).

UV-Spektrum (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 358 \text{ nm}$ ($\epsilon = 13.070$); IR-Spektrum: (CHCl_3) [cm^{-1}]: 1.549, 1.451, 1.422, 1.413, 1.358, 1.341, 467, 440; in CH_2Cl_2 : 467, 441, 381, 375, 352.

Präparat 54: Bis(3-benzoyl-1,1-diethylthioureato)-nickel(II),

$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N-C(S)N-CO-C}_6\text{H}_5\}_2]$ und 3-(Chloro-phenyl-methylen)-1,1-diethylthioharnstoff, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N-C(S)-N=C(Cl)-C}_6\text{H}_5$

Literatur

1. Beyer, L.; Hoyer, E.; Hennig, H.; Kirmse, R.; Hartmann, H.; Liebscher, J.: *Synthese und Charakterisierung neuartiger Übergangsmetallchelate von 1,1-Dialkyl-3-benzoylthioharnstoffen*, J. prakt. Chem. **317** (1975) Nr. 5, S. 829–839.
2. Beyer, L.; Hartung, J.; Widera, R.: *Reaktionen an nickel(II)-koordinierten N-Acylthioharnstoffen mit Säurechloriden. Ein einfacher Zugang für neue Thioharnstoffderivate*, Tetrahedron **40** (1984) S. 405–412.

Zusatzliteratur

Schuster, M.; König, K. H.: *Chromatographie von Metallchelaten. XVIII. Einfluss der Koordination auf die chromatographischen Eigenschaften von N, N-Dialkyl-N'-benzoylthioharnstoffchelaten*, Fresenius Zeitschr. Anal. Chem. **331** (1988) Nr. 3–4, S. 383–386.

Del Campo, R.; Criado, J.; Garcia, E.; Hermosa, M.; Jimenez-Sanchez, A.; Manzano, J. L.; Monte E.; Rodriguez-Fernandez, E. Sanz, F.: *Thiourea derivatives and their nickel(II) and platinum(II) complexes: Antifungal activity*, J. Inorg. Biochem. **89** (2002) Nr. 1–2, S. 74–82.

Reaktionsgleichungen

1. $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N-CS-NH-CO-C}_6\text{H}_5 + \text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 $\rightarrow [\text{Ni}\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N-C(S)N-CO-C}_6\text{H}_5\}_2] + 2\text{CH}_3\text{COOH} + 4\text{H}_2\text{O}$
2. $[\text{Ni}\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N-C(S)N-CO-C}_6\text{H}_5\}_2] + 2\text{SOCl}_2$
 $\rightarrow 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N-C(S)-N=C(Cl)-C}_6\text{H}_5 + \text{NiCl}_2 + 2\text{SO}_2$

Synthesevorschriften 1. *Bis(3-benzoyl-1,1-diethylthioureato)nickel(II)*, $[\text{Ni}\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N-C(S)N-CO-C}_6\text{H}_5\}_2]$

Ligand: 3-Benzoyl-1,1-diethylthioharnstoff

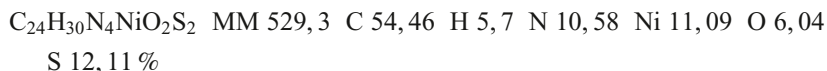
Zu einer Lösung von Benzoylisothiocyanat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CONCS}$, hergestellt durch Zugabe von 0,4 mol (56 g) Benzoylchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COCl}$, zu einer siedenden Mischung von 0,4 mol (39 g) Kaliumthiocyanat, KSCN, in 200 ml Aceton und zweistündigem Kochen am Rückfluss, werden 0,5 mol (37 g) Diethylamin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 15 min stehen gelassen und anschließend in 600 ml halbkonzentrierte Salzsäure, mit Eiswürfeln versetzt, eingebracht. Das abfiltrierte Produkt wird 2 Male aus je 100 ml Ethanol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt über 90 % d. Theorie.

Weißer Prismen und Nadeln, Schmp.: 100–101 °C.

Bis(3-benzoyl-1,1-diethylthioureato)nickel(II): 0,01 mol (2,36 g) des Liganden in Methanol werden mit 0,005 mol (1,2 g) Nickel(II)-acetat-tetrahydrat, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in Methanol unter Erwärmen versetzt. Es wird abgekühlt, über Nacht im Kühlschrank

belassen, und danach abfiltriert. Die Umkristallisation erfolgt aus wenig Chloroform. Die Ausbeute beträgt 2,1 g.

Eigenschaften



Rotbraune Kristalle, Schmp.: 138–139 °C.

2. 3-(Chloro-phenyl-methylen)-1,1-diethylthioharnstoff

0,1 mol (52,9 g) Bis(1,1-diethyl-3-benzoyl-thioureato)nickel(II), $[\text{Ni}\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{N-C(S)N-CO-C}_6\text{H}_5\}_2]$, (\rightarrow 1.) werden in 600 ml getrocknetem Tetrachlorkohlenstoff bei Raumtemperatur gelöst bzw. suspendiert. Dazu gibt man unter ständigem Rühren tropfenweise 0,2 mol (23,8 g) Thionylchlorid, SOCl_2 , in 50 ml CCl_4 im Verlaufe einer halben Stunde hinzu. An der Gefäßwand scheidet sich während der Reagenzzugabe ein gelbgrüner Niederschlag ab. Es wird noch eine halbe Stunde schwach erwärmt. Es wird abgesaugt, mit 50 ml heißem CCl_4 gewaschen, und die vereinigten gelbfarbigen Filtrate werden auf weniger als die Hälfte des Volumens schonend eingeeengt. Es scheiden sich beim Abkühlen gelbe Kristalle ab, die aus Aceton oder Dioxan umkristallisiert werden. Sie werden im Vakuum getrocknet und sind im Kühlschrank über längere Zeit haltbar. Ausbeute: ca. 50 % d.Theorie

Eigenschaften



Gelbe Kristalle, über längere Zeit im Kühlschrank haltbar; Schmp.: 109°C (Aceton).

Infrarotspektrum (KBr): $\nu_{\text{C}} = \text{N } 1.640 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR-Spektrum (DMSO-}d_6\text{)}$ δ [ppm]: 8,19–7,55 m C_6H_5 ; 3,9 q u. 3,45 q $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N} <$; 1,26 tu. 1,12 t $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N} <$ (Verdoppelung der Protonensignale infolge behinderter Rotation); ESCA-Spektrum [eV, Referenz C1s 285,0] N1s 399,5 –N =; 400,5 –N <; S2p 162,0 = S.

2.2.6 Synthesen mittels Template-Reaktionen

Präparat 55: 5,7,12,14-Tetramethyl-2,3,9,10-benzo₂-14-hexaenato(2)N₄-nickel(II), $[\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{Ni}]$, [NiL]

Literatur

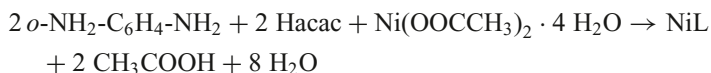
Heyn, B.; Hipler, B.; Kreisel, G.; Schreer, H.; Walther, D.: *Anorganische Synthesechemie-ein integriertes Praktikum*, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg New York-London-Paris-Tokyo, 1987, S. 136–137.

Zusatzliteratur

Jäger, E.-G.: Aminomethylen- β -dicarbonyl-Verbindungen als Komplexliganden. V. Konjugierte, ungesättigte Neutralkomplexe mit quadridentaten, makrozyklischen Liganden, Z. Anorg. Allg. Chem. **364** (1969) Nr. 3–4, S. 177–191.

Eilmes, J.: Benzoylation of macrocyclic Jaeger type nickel(II) complexes and an efficient demetalation of γ,γ' -dibenzoylated products, Polyhedron **4** (1985) Nr. 6, S. 943–946.

Schumann, H.: Synthesis and spectroscopic studies on nickel complexes with substituted dibenzotetraa-[14]annulenes, Zeitschr. Naturforsch. B **51** (1996) Nr. 7, S. 989–998.

Reaktionsgleichung

Synthesevorschrift In einem 500 ml-Zweihalskolben werden 0,1 mol (24,9 g) Nickel(II)-acetat-tetrahydrat, $\text{Ni}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, mit 0,2 mol (21,6 g) o-Phenylendiamin, $\text{o-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$, versetzt. Anschließend gibt man 0,2 mol (20,0 g) frisch destilliertes Acetylaceton, Hacac, und 250 ml wasserfreies Methanol hinzu. Danach wird der Kolben mit Hahnschliff sowie Rückflusskühler mit Blasenähler bestückt, und es wird 4 Stunden unter Schutzgas am Rückfluss gekocht. Zunächst koordiniert das o-Phenylendiamin am zweiwertigen Nickel unter Bildung eines gelbgrünen Komplexes, der ausfällt. Innerhalb einer Stunde entsteht eine blaugüne Lösung. Nach einer Reaktionszeit von mindestens 48 Stunden lässt man abkühlen, filtriert das Produkt ab, wäscht mit Methanol und trocknet an der Luft. Zur Reinigung werden 5 g des Komplexes in 75 ml Toluol umkristallisiert. Nach dem Erkalten gibt man 50 ml wasserfreies Methanol zu. Nach Stehen im Kühlschrank fallen dunkelblaue Kristalle aus, die abfiltriert und mit Methanol gewaschen werden. Die Ausbeute beträgt 45 %, bezogen auf Nickel(II)acetat.

Eigenschaften

Dunkelgrünblaue Kristalle, leicht löslich in Benzen, löslich in CHCl_3 , Dioxan, CCl_4 . Bei Umkristallisation aus p-Xylol entsteht ein 1:1-Solvat, das bei Erhitzen auf 150°C solvtfrei wird. Durch verdünnte Säure wird der Komplex gespalten. Die solvutfreie Substanz schmilzt unscharf bei 240°C. Das Xylol-Addukt schmilzt bei 122°C. VIS-Spektrum (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 3,87$). Magnetisches Verhalten: diamagnetisch

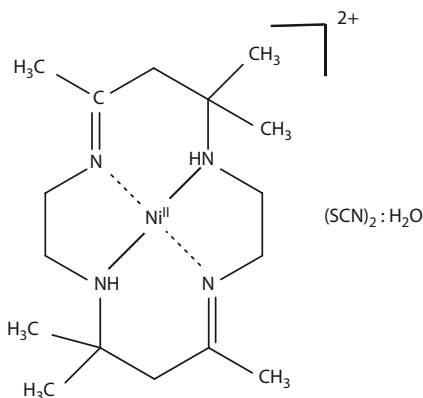
Anwendung Modellsubstanz für die Untersuchung reversibler Sauerstoffaufnahme/-abgabe.

Präparat 56: 5,7,7,12,14,14-Hexamethyl-1,4,8,11-(tetraazacyclotetra-4,11-dien)-nickel(II)-thiocyanat-monohydrat, $[\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{Ni}](\text{SCN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; [NiL]

Literatur

Heyn, B.; Hipler, B.; Kreisel, G.; Schreer, H.; Walther, D.: *Anorganische Synthesechemie-ein integriertes Praktikum*, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg New York-London-Paris-Tokyo, 1987, S. 138/39 (nach einer Synthesevorschrift von E.-G. Jäger).

Zusatzliteratur



Gainsford, G. J.; Curtis, N. F.: *Tetracyanonickelate(II)-compounds of some (tetraazamacrocycle)-nickel(II)cations*, *Austr. J. Chem.* **37** (1984) Nr. 9, S. 1799–1816.

Curtis, N. F.: *Nickel(II) complexes of two isomeric cyclic tetra-amines and dehydro-derivatives with one to four imine donor groups*, *Chem. Commun. (London)* **1966** (23) S. 881–883.

Reaktionsgleichungen

- $\text{Ni}(\text{SCN})_2 + 3 \text{ en} \rightarrow [\text{Ni}(\text{en})_3](\text{SCN})_2$
- $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{SCN})_2 + 4 (\text{CH}_3)_2\text{CO} \rightarrow \text{NiL} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{en}$

Synthesevorschriften

- In einem Becherglas werden 0,5 mol (87,0 g) Nickel(II)-thiocyanat (darstellbar aus Nickel(II)-carbonat und wässriger Rhodanwasserstoffsäure) in etwa 400 ml Wasser gelöst. Diese Lösung versetzt man vorsichtig mit 1,0 mol (60 g) Ethylendiamin, en. Unter starker Wärmeentwicklung entsteht ein violetter Komplex, der beim Abkühlen auskristallisiert. Man saugt die Verbindung über einen Büchnertrichter ab, wäscht mit einem Gemisch aus Methanol und Diethylether und trocknet an der Luft.

2. 0,04 mol (15,0 g) Tris(ethyldiamin)nickel(II)-thiocyanat (\rightarrow 1.) werden in einem 250 ml Kolben mit Rückflusskühler mit 150 ml Aceton 10 Stunden lang am Rückfluss gekocht. Danach werden 100 ml des Acetons abdestilliert. Dabei scheidet sich die Zielverbindung in Form orangefarbener Kristalle ab, die abfiltriert und getrocknet werden. Beim Umkristallisieren aus Wasser erhält man das Monohydrat. Die Ausbeute beträgt 96 %, bezogen auf $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{SCN})_2$.

Eigenschaften

$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{NiOS}_2$ MM 471,3 C 45,87 H 6,84 N 17,83 Ni 12,45 O 3,39 S 13,61 %

Orangefarbene Kristalle, löslich in Wasser, Methanol und Aceton. Fällt in der Razematform an, geht beim Kochen in Wasser in die meso-Form über. Planar-quadratische Struktur; diamagnetisch.

Präparat 57: Kupferphthalocyanin, $[\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Cu}]$

Literatur Thiele, K.-H.(ff): *Lehrwerk Chemie AB 7, Reaktionsverhalten und Syntheseprinzipien*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1976, S. 205.

Zusatzliteratur Brown, C. J.: *Crystal structure of β -copper phthalocyanine*, J. of the Chem. Soc. A **1968** (10) S. 2488–2493.

Lozzi, S.; Santucci, S.; La Rosa, S.; Delley, B.; Picozzi, S.: *Electronic structure of crystalline copper phthalocyanine*, J of Chem. Phys. **121** (2004) Nr. 4, S. 1883–1889.

Hoshino, A.; Takenaka, Y.; Miyaji, H.: *Redetermination of the crystal structure of alpha-copper phthalocyanine grown on KCl*, Acta Cryst. B, **59** (2003) Nr. 3, S. 393–403.

Synthesevorschrift 0,03 mol (5 g) Phthalsäure werden mit 0,006 mol (1 g) Kupfer(II)-chlorid-dihydrat, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sowie 0,4 mol (25 g) Harnstoff, $\text{OC}(\text{NH}_2)_2$, und etwa 50 mg Ammoniummolybdat, als Katalysator in einer Reibschale sorgfältig miteinander verrieben. Anschließend wird die Mischung in einem Rundkolben mittels eines Öl- oder Sandbades etwa 6 Stunden lang auf eine Innentemperatur von 180 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen kocht man das Reaktionsgemisch mit 2 N Salzsäure aus, saugt ab, behandelt den Filtrerrückstand etwa 10 min lang mit kalter 2 N Natriumhydroxid-Lösung, saugt die erhaltene blaue Substanz erneut ab, kocht nochmals mit 2 N Salzsäure, filtriert, wäscht mit Wasser, bis im Filtrat keine Chlorid-Ionen mehr nachweisbar sind und trocknet im Exsikkator. Die Ausbeute beträgt 3 bis 4 g.

Eigenschaften

$\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{CuN}_8$ MM 576,1 C 66,72 H 2,80 Cu 11,03 N 13,61 %

Dunkelblaue, metallisch glänzende Nadeln, unlöslich in Wasser und Alkoholen.

Triklin, Raumgruppe: P1 (quer); Gitterparameter: $a = 12,886(2) \text{ \AA}$, $B = 3,769(3) \text{ \AA}$, $c = 12,061 \text{ \AA}$; $\alpha = 96,22(7)^\circ$; $\beta = 90,62(4)^\circ$; $\gamma = 90,32(8)^\circ$. $Z = 1$; $R = 0,024$. Das Molekül ist eben, leicht gewellt.

2.2.7 Isolierung von Metallkomplexen aus Naturstoffen

Präparat 58: Hämin, $C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl$

Literatur

Thiele, K.-H.(ff): *Lehrwerk Chemie AB 7, Reaktionsverhalten und Syntheseprinzipien*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1976, S. 206.

Synthesevorschrift In einem 5-l-Rundkolben werden 2 l Eisessig und etwa 5 ml gesättigte Natriumchloridlösung auf eine Temperatur von 100°C erhitzt. Mittels eines Tropftrichters gibt man während des Erhitzens etwa 700 ml durch ein engmaschiges Tuch filtriertes Rinderblut in dünnem Strahl zu, ohne die Kolbenwand durch das Blut zu benetzen. Die Temperatur wird danach noch 15 min lang auf etwa 100°C gehalten. Beim langsamen Abkühlen scheidet sich kristallines Hämin aus, das bei einer Temperatur von etwa 45°C abgesaugt und nacheinander mit 50%iger Essigsäure, Wasser, Ethanol und Ether gewaschen wird. Die Ausbeute beträgt etwa 2 bis 3 g.

Eigenschaften

$C_{34}H_{32}ClFeN_4O_4$ MM 651,9 C 62,64 H4,94 Cl 5,44 Fe 8,57 N 8,59 O 9,82 %

Dünne Plättchen oder Prismen; in der Durchsicht braun, in der Aufsicht blau glänzend; unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in starken Basen

Koordinationschemie

Grundlagen - Synthesen - Anwendungen

Beyer, L.; Angulo Cornejo, J.

2012, XXII, 369 S. 213 Abb., Softcover

ISBN: 978-3-8348-1800-3