

Kapitel 9 Die 9. Gruppe: Cobalt, Rhodium, Iridium

Co (27) Rh (45) Ir (77)

Eisengruppe: Cobalt wird zur sog. Eisengruppe gezählt Fe, Co, Ni

Platinmetalle: Rhodium und Iridium sind sog. Platinmetalle Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt

9.1 Historisches

	ca. 2600 v. Chr.	Cobaltblau als Töpferfarbe
1735	G. Brandt	stellt „Cobalt rex“ dar
1780	T.O. Bergmann	Cobalt ist ein neues Element
1803	W. H. Wollaston	Rhodium aus Rohplatin
1803	S. Tenant	Iridium zusammen mit Osmium aus Rohplatin

9.2 Häufigkeit /Vorkommen

Häufigkeit (in der Erdkruste):

Co	Rh	Ir
29 ppm	0.0001 ppm	0.001 ppm

Rh und Ir sind extrem selten und daher teuer.

Aktuelle Preise (in \$ per oz*):

Daily Prices		Platinum			Palladium			Rhodium	
		Asia	Europe	USA	Asia	Europe	USA	Europe	USA
August 2002									
Thu	1	532	531	526	325	322	320	760	750
Fri	2	525	527	528	322	322	320	750	750
Mon	5	527	529	528	322	322	322	750	740
Tue	6	530	532	530	326	322	322	740	740
Monthly Average		Platinum	Palladium	Rhodium	Iridium	Ruthenium			
August 2002		528.81	322.13	748.17	283.33	65.33			

Daily prices are the first prices in each time zone.

* **oz = sog. Feinunze (troy) = 28.349 g** Quelle: <http://www.platinum.matthey.com/prices/index.php>

Vorkommen:

Smaltit: CoAs_2

Kobaltit (Cobaltglanz): CoAsS

Linneit: Co_3S_4

viele weitere Erze.

Rh und Ir kommen zusammen mit anderen PGM vor.

9.3 Darstellung und Verwendung

Cobalt-Gewinnung:

Die Reduktion von Cobalt-Erzen mit Kohlenstoff ist möglich, jedoch sind die Erze S- oder As-haltig und bringen eine verschärfte Abgas-Problematik mit.

Prozess:

- 1) Co-Erze –(Röstprozess)→ M, MO_n + As₄O₆
As₄O₆ wird abkondensiert und dient der As-Gewinnung
- 2) M, MO_n –(H₂SO₄)→ Ni, Co. Fe lösen sich auf, Cu bleibt zurück.
- 3) Versetzen mit CaCO₃: Ni²⁺ und Co²⁺ bleiben in Lösung Fe₂O₃·H₂O↓ fällt aus.
- 4) Umsetzung mit Hypochlorit: Co(OH)₃↓ + Ni²⁺ Abtrennen
- 5) Erhitzen/Trocknen von Co(OH)₃ → Co₂O₃
- 6) Reduktion mit Kohle (Lichtbogen): Co₂O₃ –(C)→ 2 Co + 3 CO

Verwendung von Co:

in Keramikfarben, Blau-Pigment, Verbindungen als Katalysatoren für Oxidationsreaktionen.

Darstellung Rh und Ir siehe Os, Ru (Kap. 8)

Verwendung in Verbindungen als Homogenkatalysatoren und elementar in Abgaskatalysatoren zus. mit Pt und Pd. Ir als Tiegelmaterial, Ir/Pt-Legierung als Elektrodenmaterial und als Ur-Meter.

9.4 Eigenschaften der Elemente

- Strukturen: Rh und Ir haben ccp-Strukturen (Kupfer-Typ) wie alle Platin-Metalle
- Strukturen Co (vgl. Fe): α-Co hcp; β-Co ccp (ab 417°C) (lässt sich durch Fe-Zugabe bei Zimmertemperatur stabilisieren).
- Co ist ferromagnetisch Curie-Temperatur C_T = 1100°C
- Das Isotop ⁶⁰Co ist radioaktiv HWZ = 5.271 a → ⁶⁰Ni + β- und γ-Strahlung. Starke γ-Strahlungsquelle für die Strahlentherapie
- ⁵⁷Co reagiert unter Elektroneneinfang zu ⁵⁷Fe = Basis für Fe-Mössbauer-Spektroskopie (= γ-Spektroskopie)
- Cobalt ist deutlich weniger reaktiv als Eisen. Rh und Ir sind Edelmetalle
- Iridium hat einen hohen Smp. von 2443°C → Verwendung als Tiegelmaterial.

9.5 Elektronenkonfiguration /Oxidationsstufen /Atom-, Ionenradien

Konfiguration	Co [Ar]3d ⁷ 4s ²	Rh [Kr]4d ⁸ 5s ¹ *	Ir [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²
Oxidationsstufen	II, III , (-I bis IV) ¹	I, III, VI (-I bis VI) ¹	I, III, VI (-I bis VI) ¹
Metallradius	125 pm	134 pm	135.5 pm ²
Ionenradius M(III)	54.5 pm l.s. 61 pm h.s.	66.5 pm	86 pm ²

* anomale E-Konfiguration.¹ In Klammern angegeben sind Oxidationsstufen von bisher isolierten Verbindungen (siehe Tabelle). ² Aufgrund der Lanthanidenkontraktion.

Höchste Oxidationsstufe + VI: bei Co nur bis IV, Rh(VI) und Ir(VI) sind recht stabil
Niedrigste Oxidationsstufe –I: sind sogenannte Carbonylate z.B. [M(CO)₄]⁻

9.6 Verbindungen und Reaktionen

einen Überblick über Koordinationsverbindungen, Oxidationsstufen und Koordinationspolyeder gibt Tabelle 9.1

Tabelle 9.1 Oxidationsstufen und Stereochemie von Gruppe 9 Verbindungen

Oxidationszahl	Koordinationszahl	Stereochemie	Co	Rh/Ir
-I (d ¹⁰)	4	Tetraedrisch	[Co(CO) ₄] ⁻	[Rh(CO) ₄] ⁻ , [Ir(CO) ₃ (PPh ₃)] ⁻
0 (d ⁹)	4	Tetraedrisch	(Co(PMe ₃) ₄)	
I (d ⁸)	6	Oktaedrisch	[Co ₂ (CO) ₈]	[M ₄ (CO) ₁₂]
	3	Planar (?)		[RhCl(PCy ₃) ₂]
		T-förmig		[Rh(PPh ₃) ₃] ⁺
	4	Quadratisch planar		[RhCl(PPh ₃) ₃], [Ir(CO)Cl(PPh ₃) ₂]
	5	Trigonal bipyramidal	[Co(NCMe) ₅] ⁺	[RhH(PF ₃) ₄], [Ir(CO)H(PPh ₃) ₃]
II (d ⁷)		Quadratisch pyramidal	[Co(NCPh) ₅] ⁺	
	6	Oktaedrisch	[Co(bipy) ₃] ⁺	
	2	Linear	[Co{N(SiMe ₃) ₂ } ₂]	
	3	Planar	[Co{N(SiMe ₃) ₂ } ₂ (PPh ₃)]	
	4	Tetraedrisch	[CoCl ₄] ²⁻	
	5	Quadratisch planar	[Co(Phthalocyanin)]	[RhCl ₂ {P(o-MeC ₆ H ₄) ₃ } ₂]
III (d ⁶)		Trigonal bipyramidal	[CoBrN(C ₂ H ₄ NMe ₂) ₃] ⁺	
		Quadratisch pyramidal	[Co(CN) ₅] ³⁻	[Rh ₂ (O ₂ CMe) ₄]
	6	Oktaedrisch	[Co(H ₂ O) ₆] ²⁺	[Rh ₂ (O ₂ CMe) ₄ (H ₂ O) ₂]
	8	Dodekaedrisch	[Co(NO ₃) ₄] ²⁻	
	4	Tetraedrisch	[CoW ₁₂ O ₄₀] ⁵⁻	
	5	Trigonal bipyramidal		[IrH ₃ (PR ₃) ₂]
IV (d ⁵)		Quadratisch planar	[Co(Corrol)(PPh ₃) ^a	[RhI ₂ Me(PPh ₃) ₂]
	6	Oktaedrisch	[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	[MCl ₆] ³⁻
	4	Tetraedrisch	[Co(1-norbornyl) ₄] ^b	
V (d ⁴)	6	Oktaedrisch	[CoF ₆] ²⁻	[MCl ₆] ²⁻
	6	Oktaedrisch		[MF ₆] ⁻
VI (d ³)	7	?		[IrH ₅ (PEt ₂ Ph) ₂]
	6	Oktaedrisch		[MF ₆]

a) Corrol ist ein Tetrapyrrol-Makrocyclus (P. B. Hitchcock und G. M. M. McLaughlin, *J. Chem. Soc. Dalton* 1976, 1927).

b) 1-Norbornyl ist Bicyclo[2.2.1]hept-1-yl (B. K. Bower und H. G. Tennent, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2512 (1972).)

9.6.1 Halogenide

Co(IV): in [CoF₆]²⁻ in wasserfreier HF CoF₄ ist nicht beständig

Rh(VI) in RhF₆

Ir(VI) in IrF₆

Keine Co(III)-Halogenide außer CoF₃ (stark oxidierend). Alle Co(II)halogenide stabil:

CoF₂ (rosa) – CoCl₂ (blau) – CoBr₂ grün – CoI₂ blauschwarz (Farben vgl. FeX₂ Kap 8)

9.6.2 Oxide

$\text{Co}_3\text{O}_4 = \text{Fe}_3\text{O}_4$ Spinell-Struktur

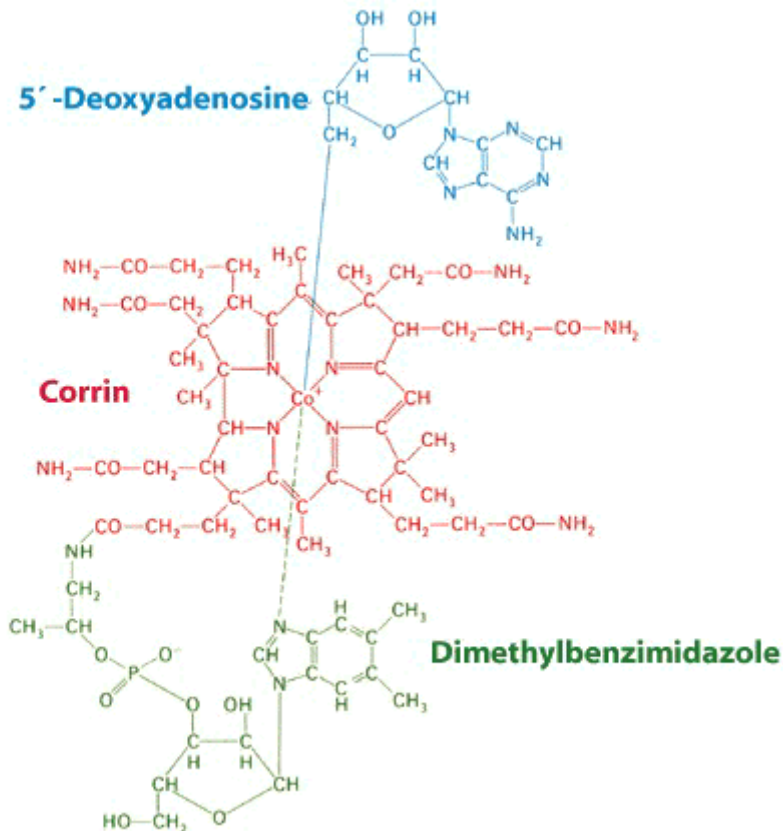
desgleichen Co_3S_4

CoO (Cobaltblau) hat NaCl-Struktur mit Defekten

RhO_2 , IrO_2 haben Rutil-Struktur

Rh_2O_3 hat Korund-Struktur

9.6.3 Vitamin B12 Cobalamin



Anstelle von 5'-Deoxyadenosin können auch folgende Liganden stehen:

- **CH₃**: Methylcobalamin (MeB₁₂)
- **CN**: Cyanocobalamin (Vitamin B₁₂)
- **OH**: Hydroxycobalamin
- **H₂O**: Aquacobalamin

Abb. 2.1 Struktur des Co-Enzyms B₁₂

Funktionen von B12:

- Alkylierungsreaktionen
- Mutas-Aktivität (Isomerisierungen u.a.)

Die Entdeckung und Charakterisierung des Co-Enzym B₁₂ und seiner Derivate zeigt exemplarisch einige Meilensteinen in der Entwicklung der Bioanorganischen Chemie:

- Therapeutische Anwendung (bei perniziöser Anämie = Co-Mangel)
- Spurenelementbestimmung (insgesamt wenig Co im menschlichen Körper)
- Chromatographische Reinigungsmethoden (Gewinnung von nennenswerten Mengen zur Charakterisierung)
- Kristallographische Strukturaufklärung (N.P. 1964 für D. Crowfoot-Hodgkins)
- Reaktivitätsuntersuchungen (Metall-Organische Katalyse)

9.6.4 weitere Reaktionen und Verbindungen

wegen der Ähnlichkeit mit Nickel werden einige Reaktionen des Cobalts zusammen im Nickel im Kapitel 10 beschrieben.