

Związki kompleksowe

6 Związki kompleksowe

Zakres materiału do zajęć

1. Związki kompleksowe.
2. Kompleks obojętny.
3. Centrum koordynacyjne, atomy koordynacyjne. Liczba koordynacyjna.
4. Woda jako ligand.
5. Ligandy jedno - i wielokoordynacyjne - chelaty.
6. Kompleksy wielordzeniowe.
7. Nomenklatura związków kompleksowych.
8. Równowagi jonowe w roztworach kompleksów. Stała trwałości.

Cel doświadczenia

Zapoznanie studentów z barwami związków kompleksowych stałych soli i akwakompleksów, z hydrolizą akwakompleksów, z tworzeniem jonów hydrokompleksowych i aminokompleksowych. Wymiana ligandu w jonie kompleksowym. Tworzenie się jonów kompleksowych.

Pytania wprowadzające

- Prawo zachowania masy.
- Teoria kwasów i zasad według Lewisa.

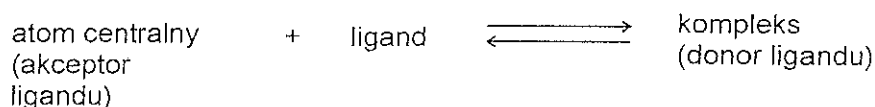
Część teoretyczna

W analizie chemicznej spotykamy się często z reakcjami spowodowanymi dodaniem odczynnika będącego kompleksem lub z takimi, w wyniku których powstają związki kompleksowe.

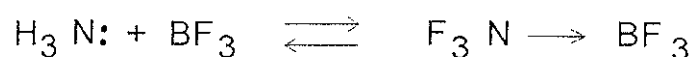
Związkami kompleksowymi (koordynacyjnymi, kompleksowymi) według powszechnie przyjętej definicji nazywamy cząsteczki lub jony zawierające atom (jon) centralny powiązany z większą liczbą cząsteczek lub jonów zwanych ligandami.

Rolę atomu centralnego spełniają najczęściej jony metali. Ligandami, zaś są jony elektroujemne lub cząstki obojętne.

Atom centralny (metal) można uważać jako akceptor ligandu, a kompleks za donor ligandu. Ligand jest więc cząstką lub jodem, który atom centralny przyłącza, kompleks zaś oddaje, zgodnie z ogólnym równaniem reakcji tworzenia się kompleksów.

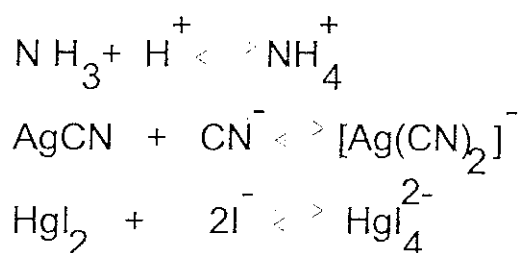


Kompleksy obojętne nazwane adduktami lub związkami molekularnymi powstają z obojętnych cząsteczek połączonych wiązaniem koordynacyjnym, np.:



Donorem pary elektronowej, a więc zasadą Lewisa, jest w tym przypadku amoniak, natomiast akceptorem pary elektronowej, tj. kwasem Lewisa jest BF_3 .

Kompleksy mogą też powstawać w wyniku oddziaływania (reakcji) jonów, a więc cząstek obdarzonych ładunkiem elektrycznym. Utworzone jony kompleksowe mają ładunek będący sumą algebraiczną ładunków reagujących partnerów. Np.:



Atomy lub jony wchodzące w skład danego jonu kompleksowego zamykamy w nawiasie kwadratowym. Ładunek kompleksu umieszczamy poza nawiasem. Jony kompleksowe składające się z niewielu atomów piszemy na ogół bez nawiasu np. NH_4^+ , HgI_4^{2-} , SO_4^{2-} . Przy pisaniu wzoru jonu kompleksowego zachowujemy zwykle następującą kolejność:

1. atom (jon) centralny
2. ligandy jonowe
3. ligandy obojętne

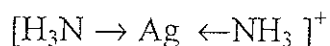
np. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $[\text{Ni}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$

Każdy kompleks składa się z centrum koordynacyjnego (nazwanego również jądrem lub rdzeniem), które stanowi atom lub jon centralny oraz warstwy ligandów (cząstek, jonów) bezpośrednio otaczających jon centralny, nazwany wewnętrzną strefą koordynacyjną.

W jonie kompleksowym jeden z atomów, przeważnie metal, w stosunku do pozostałych zajmuje położenie centralne i wykazuje zdolność „koordynowania”, to znaczy przyłączenia innych atomów za pomocą wolnych par elektronowych. Tworzą się wówczas wiązania koordynacyjne.

Liczbę koordynacyjnie połączonych jonów lub cząsteczek (addendów, ligandów, podstawników) nazywamy liczbą koordynacyjną atomu centralnego.

W przypadku prostych ligandów, zajmujących jedno miejsce koordynacyjne przy jonie centralnym (np.: Cl^- , NH_3), liczba koordynacyjna jest równa liczbie przyłączonych ligandów np. w jonie $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$,



jon Ag^+ stanowi centrum koordynacyjne, do którego wiązaniem koordynacyjnym przyłączone są cząsteczki amoniaku jako ligandy. Donarami par elektronowych są atomy azotu, a akceptorem - jon srebra. Atomami koordynującymi są atomy azotu. Liczba koordynacyjna wynosi 2.

Liczba koordynacyjna atomu centralnego bywa różna i zależy przede wszystkim od średnicy atomu centralnego, przy czym najczęściej spotykamy się z liczbą koordynacyjną równą 4 lub 6 rzadziej 2, a bardzo rzadko z 8 i 12. Liczba koordynacyjna zależy od wzajemnego stosunku wielkości jonu centralnego i ligandów.

W procesie tworzenia wiązania koordynacyjnego ligandy są donorami par elektronowych, a jony metali mogą pełnić rolę akceptorów elektronów. Kationy metali dysponują zwykle wolnymi orbitalami ns i np., a kationy metali przejściowych mają również niezapełnione orbitale (n-1)d.

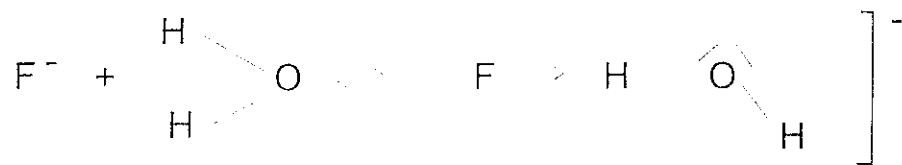
Liczby koordynacyjne wielu kompleksów można wyjaśnić dążeniem atomu centralnego do uzyskania konfiguracji elektronowej gazu szlachetnego kończącego dany okres pierwiastków, czyli do osiągnięcia tzw. efektywnej liczby atomowej.

Przykładem może być jon kompleksowy $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, w którym jon Fe^{2+} (24 elektrony) uzyskuje dzięki wiązaniu koordynacyjnemu 6 par elektronowych od jonów CN^- i osiąga efektywną liczbę atomową (36 elektronów - Kr). Jon Fe^{2+} będąc akceptorem par elektronowych jest w tym przypadku kwasem Lewisa, a jon CN^- jako donor zasadą Lewisa.

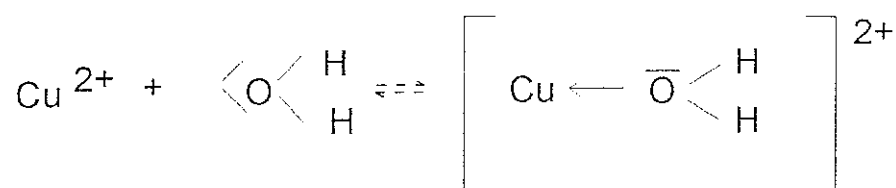
Woda jako ligand

Jony w roztworach wodnych są hydratyzowane, przy czym koordynacja cząsteczek wody może następować przez tlen, - jak to ma miejsce w przypadku kationów bądź przez wodór, - w przypadku anionów.

Ulegające hydratacji aniony np. halogenki, reagują jak zasady Lewisa (donory par elektronowych); cząsteczki wody są w tym przypadku kwasami Lewisa a więc koordynacja nastąpi przez wodór

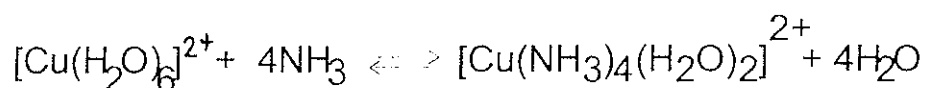


Względem kationów które ogólnie reagują jako kwasy Lewisa cząsteczki wody zachowują się jak zasady Lewisa



Hydraty jonów metali mogą być nie tylko w wodnych roztworach ale i w związkach krystalicznych. Tak jest np. w niebieskim $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (dla uproszczenia podano wyżej tylko 1 cząsteczkę wody).

Cząsteczki wody - tworząc wewnętrzną sferę koordynacyjną kationów metali - są niezbyt mocno związane i mogą być łatwo wypierane przez inne ligandy, np.



Ligandy jedno- i wielokoordynacyjne. Chelaty.

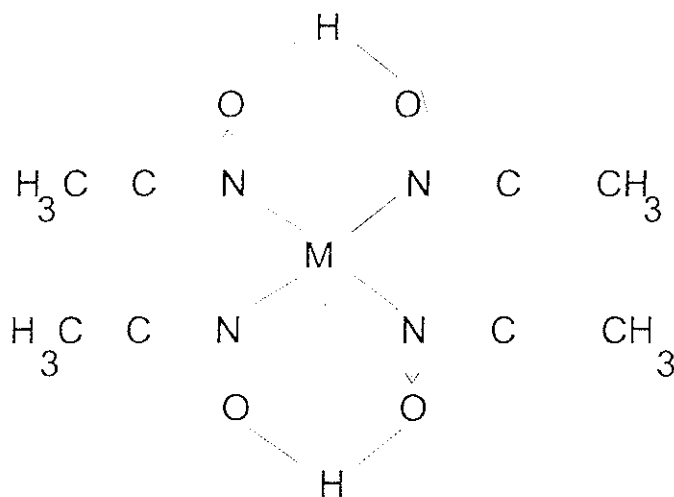
Ligandy zajmujące w wewnętrznej sferze koordynacyjnej atomu centralnego tylko jedno miejsce nazywają się ligandami jednofunkcyjnymi. (prostymi, jednokoordynacyjnymi, jednokleszczowymi). Należą do nich m. in. woda, alkohole, fenole, etery (atom wiążący - tlen: O); amoniak, aminy (: N); aniony halogenkowe (atom wiążący - fluorowec X^-); tlenek węgla ($\text{C} \equiv \text{O}^+$); anion cyjankowy (atom wiążący - węgiel: C N); anion wodorokowy (H^-). Ligandy zawierające więcej niż jeden atom donorowy mogą zajmować więcej niż jedno miejsce koordynacyjne metalu. Są to tzw. ligandy wielofunkcyjne (wielokleszczowe, wielokoordynacyjne). Reagując z kationami metali, tworzą kompleksy w których metal wchodzi w skład pierścienia heterocyklicznego. Takie kompleksy nazywamy kompleksami chelatowymi albo chelatami.

Kompleksy chelatowe wykazują dosyć wysokie stałe trwałości tzn. w obecności metalu stężenie wolnego ligandu w roztworze jest bardzo małe. Kompleksy metali tworzone przez ligandy chelatowe są zazwyczaj trwalsze niż ich analogi jednokoordynacyjne; są z reguły słabo rozpuszczalne w wodzie, a łatwo w niepolarnych rozpuszczalnikach organicznych; nie są elektrolitami, mają charakterystyczne, intensywne zabarwienie oraz bywają lotne bez rozkładu, mają niską temperaturę wrzenia. Dzięki tym właściwościom mają szerokie zastosowanie i znaczenie. Największą trwałość wykazują kompleksy z pierścieniami pięcioczłonowymi.

Kompleksy chelatowe mogą stanowić jony dodatnie lub ujemne albo też cząstki obojętne. Chelaty obdarzone ładunkiem są rozpuszczalne w wodzie, nie rozpuszczają się natomiast w niepolarnych rozpuszczalnikach organicznych; chelaty pozbawione ładunku elektrycznie obojętne, nazwane według Leya kompleksami wewnętrznymi lub związkami wewnątrzkompleksowymi.

Ogólnie biorąc, wewnętrzne chelaty powstają, gdy ligand organiczny zawiera w odpowiednim położeniu grupę kwasową, której wodór może być zastąpiony metalem, i tzw. grupę koordynującą, która wiąże metal koordynacyjnie. Najczęściej spotykanymi grupami kwasowymi (czyli tzw. grupami solotwórczymi) są grupy: karboksylowa —COOH , hydroksylowa —OH , oksymowa —NOH , sulfonowa SO_3H , tiolowa —SH , iminowa =NH . Grupami koordynacyjnymi są m. in. grupy karbonylowa =CO , tiokarbonylowa =CS , aminowa —NH_2 , nitrozowa —NO .

Przykładem odczynnika organicznego, dającego z jonami wielu metali kompleksy chelatowe, może być wprowadzony przez Czugajewa (1905r.) do chemii analitycznej - dimetyloglioksyn.

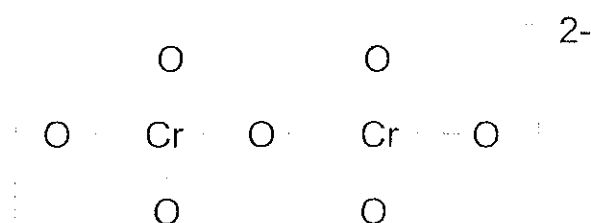


Kompleksy wielordzeniowe

Kompleksy z jednym centrum koordynacyjnym tzn. z jednym atomem (jonem) centralnym lub rdzeniem nazywamy kompleksami jednordzeniowymi. W

odróżnieniu od kompleksów jednordzeniowych kompleksy wielordzeniowe zawierają więcej niż jeden atom centralny. Mogą one powstawać, gdy ligand - nieorganiczny lub organiczny - wiąże dwa jony tworząc między nimi mostek. Kompleksy w których liczba koordynacyjna metalu nie osiągnęła maksymalnej wartościowości tj. takie które mogą przyłączyć jeszcze dodatkowe ligandy nazywamy koordynacyjnie nienasyconymi i niektóre kompleksy łączą się dzięki ligandom mostkowym w dimery, trimery itd.

Przykładem kompleksu wielordzeniowego jest jon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$



Nomenklatura związków kompleksowych

- nazwy ligandów anionowych zarówno nieorganicznych jak i organicznych tworzonych od nazwy anionu zakończone są na o⁻, chociaż istnieją odchylenia od tej reguły np. S^{2-} siarczek, ligand -tio.

- jeżeli nazwy anionu kończą się na -id (yd) do nazwy dodaje się końcówkę -o, ligand uzyskuje końcówki -ido (-ydo), -yno (-ino) np. CH_3COO^- -octano.

Nazwy ligandów obojętnych nie ulegają zmianie.

TABELA (Nazwy ligandów nieorganicznych)

O^{2-}	okso-	H^- hydro
OH^-	hydrokso-	NO_3^- azotano
S^{2-}	tio-	ONO^- nitito-O
I^-	jodo-	NO_2^- nitrito
Br^-	bramo-	SO_4^{2-} siarczano
Cl^-	chloro-	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ tiosiarczano

F^-	fluoro-	NH_2^- amido
CO_3^{2-}	węglano-	NH^{2-} imido
CN^-	cyjano-	NH_3 amina
$C_2O_4^{2-}$	szczawiano-	H_2O akwa
SCN^-	tiocyjaniano-	CO karbonyl
O_2^{2-}	perokso	NO nitrozyl
O_2^-	hyperokso	

Zapisując wzór związku koordynacyjnego o anionie kompleksowym, należy stosować się do następujących reguł:

Na pierwszym miejscu we wzorze umieszcza się symbol kationu metalu łączącego się z kompleksem anionowym podając jego ilość, następnie zapisuje się ujęty w nawias kwadratowy kompleks, w którym z kolei jako pierwszy umieszcza się symbol atomu centralnego, następnie ligandy zaznaczając ligandy jonowe (aniony) dalej, o ile są, ligandy obojętne.

Wzór całego kompleksu ujmuje się w nawias kwadratowy np.



Przy zapisie związków koordynacyjnych, zgodnie z ogólną regułą, na początku wzoru umieszcza się składnik dodatni, w tym przypadku kation kompleksowy, a następnie łączy się z nim anion. Wszystkie zalecenia odnośnie zapisu kompleksu są takie same np. $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl$.

Nazewnictwo związków koordynacyjnych może być tworzone w następujących systemach:

- Przy związkach koordynacyjnych zawierających anion kompleksowy - wymienia się kolejno ligandy - stosując przedrostki liczbowe di-, tri-, tetra- dla prostych ligandów np. Cl^- , H_2O , a dla złożonych wyrażen przedrostki bis-, tris-, tetrakis-.
- Ligandy wymienia się alfabetycznie. Nazwę atomu centralnego, wymienia się za ligandami - podając nazwę atomu centralnego z końcówką -an następnie nazwę kationu łączącego się z kompleksem wymienia się w drugim przypadku liczby pojedynczej $K_3[Fe(CN)_6]$ heksacyjanożelazian (III) potasu (system Stocka). Dla

związków koordynacyjnych zawierających kation kompleksowy, w nazwie na początku, podaje się nazwę anionu np. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ siarczan (IV) tetraaminamiedzi (II).

W systemie Stocka stopień utlenienia atomu centralnego (lub ładunek na jonie) wskazuje się cyfrą rzymską umieszczoną w nawiasie tuż za nazwą atomu centralnego. Przy czym zerowy stopień utlenienia zaznacza się cyfrą 0.

W systemie Ewensa Bassetta nie podaje się stopnia utlenienia atomu centralnego, ale ładunek całego jonu kompleksowego zapisywany cyfrą arabską umieszczoną w nawiasie za nazwą kompleksową. Stosowane są także nazwy związków koordynacyjnych, w których liczebniki greckie di-, tri-, tetra-, określają liczbę kationów lub anionów związanych z jonem kompleksowym.

Przykłady:

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ heksacyjanożelazian (III) potasu (wg Stocka)

heksacyjanożelazian (3-) potasu (wg Ewensa-Bassetta)

heksacyjanożelazian tripotasu

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ heksacyjanożelazian (II) potasu (wg Stocka)

heksacyjanożelazian (4-) potasu (wg Ewensa-Bassetta)

heksacyjanożelazian tetrapotasu

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ siarcza (VI) tetraaminamiedzi (II) (wg Stocka)

siarczan (VI) tetraamina miedzi (2+)

Równowagi jonowe w roztworach kompleksów. Stałe trwałości.

Reakcje tworzenia kompleksów w roztworach podlegają w pełni prawu działania mas. Jeżeli jon centralny Me tworzy z ligandem L kompleks w reakcji:



Stała równowagi tworzenia kompleksu, będzie stałą trwałości tego kompleksu wyrażona wzorem

$$\beta = \frac{[\text{MeL}]}{[\text{Me}][\text{L}]}$$

Stałą reakcji przebiegającej w przeciwnym kierunku tj. reakcji dysocjacji kompleksu zwana jest stałą nietrwałości kompleksu

$$K = \frac{[Me][L]}{[MeL]}$$

Stała trwałości i stała nietrwałości są wielkościami charakterystycznymi dla związków kompleksowych. Stała nietrwałości charakteryzuje każdy jon kompleksowy określając, w jakim stopniu ulega on dysocjacji. Im wartość stałej nietrwałości (stałej rozpadu) jest mniejsza, tym trwalszy jest jon kompleksowy.

$$K = \frac{1}{\beta}$$

Im większa wartość stałej nietrwałości, tym mniejsza wartość stałej trwałości, tym słabiej związany jest metal w kompleksie.

Wygodnie jest podawać trwałość jonu kompleksowego w postaci ujemnego logarytmu stałej nietrwałości

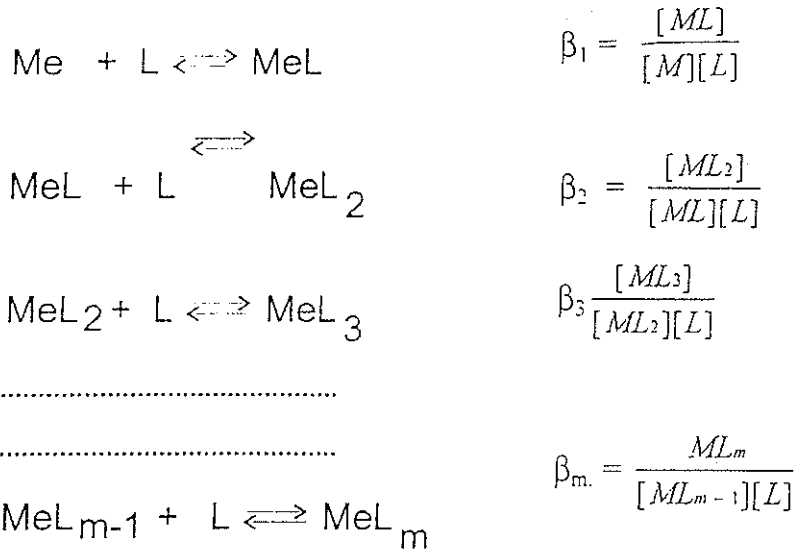
$$-\lg K = pK$$

$$pK = -\lg[Me] -\lg[L] +\lg[MeL]$$

Im większe pK tym jon kompleksowy trwalszy.

Znajomość wykładników stałych nietrwałości lub stałych kompleksów pozwala przewidywać reakcje wymiany ligandów. Rozpatrując np. kompleksy jodkowe kadmu i rtęci, których wykładniki stałych nietrwałości wynoszą odpowiednio $pK_{Cd} = 6,1$ i $pK_{Hg} = 3,03$ możemy z łatwością przewidzieć, że jon rtęciowy będzie odbierał jony jodkowe z jodkowego kompleksu praktycznie całkowicie.

Jeżeli jon centralny Me reaguje z m. ligandami to reakcja przebiega stopniowo tzn. ligandy kolejno przyłączają się do atomu centralnego tworząc szereg kompleksów pośrednich, zanim zostanie utworzony kompleks koordynacyjnie wysycony.

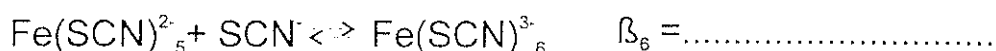
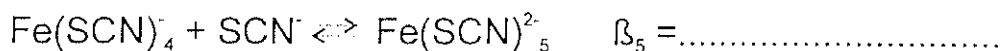
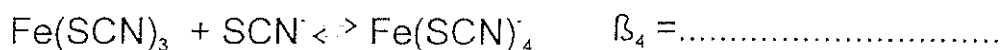
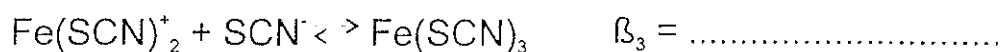
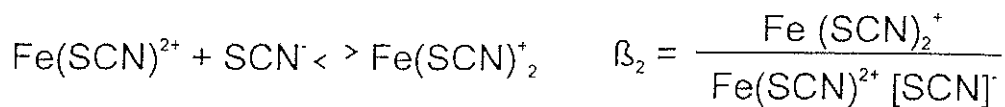
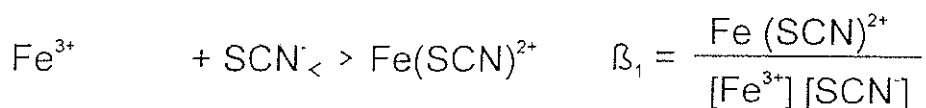


Jeżeli ligand L ma ładunek ujemny to ładunek kolejnych jonów kompleksowych będzie się zmniejszał aż do zera, a następnie może przybierać wartości ujemne np. dla reakcji jonu Fe^{3+} z jonami siarkocyjanionowymi tworzy się 6 kompleksów FeNCS^{2+} $\text{Fe}(\text{NSC})_2^+$ $\text{Fe}(\text{NSC})_3$ $\text{Fe}(\text{NSC})_4^-$ $\text{Fe}(\text{NSC})_5^{2-}$ $\text{Fe}(\text{NSC})_6^{3-}$

Oczywiście sumaryczna stała trwałości (tworzenia) równa jest iloczynowi kolejnych stałych trwałości

$$\beta = \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \dots + \beta_m$$

W taki stopniowy sposób przebiega np. tworzenie się kompleksów jonów rodankowo żelazowych



$$\beta = \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \beta_3 \cdot \beta_4 \cdot \beta_5 \cdot \beta_6$$

Inną reakcją jest



Dla powyższych równań można napisać kolejne stałe równowagi stałe trwałości

$$\beta_1 = \frac{[\text{C}_{[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)]^+}]}{[\text{C}_{[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2]^+}][\text{C}_{\text{NH}_3}]}$$

$$\beta_2 = \frac{[\text{C}_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}]}{[\text{C}_{[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)]^+}][\text{C}_{\text{NH}_3}]}$$

W podanych wyżej stałych równowagi pominięto stężenie wody C_{H_2O} które można w rozcieńczonych roztworach przyjąć za stałe.

Tworzenie się danego jonu kompleksowego np. $[Ag(NH_3)_2]^+$ można opisać równaniem sumarycznym:



Stała równowagi w tym przypadku nazwana jest skumulowaną stałą trwałości

Na podstawie wartości skumulowanych stałych trwałości kompleksu danego metalu z różnymi ligandami można wykazać, który kompleks jest trwalszy.

$$\beta_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+}{[C_{[Ag(H_2O)_2]^+}] \cdot C_{NH_3}^2}$$

Doświadczenia

Doświadczenie 1

Akwakompleksy

Doświadczenie a.

Sprzęt

probówki, palnik, szczytce

Odczynniki

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Wykonanie ćwiczenia

Do trzech ponumerowanych, suchych probówek wsypać w niewielkiej ilości: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, i $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Ogrzewać ostrożnie w płomieniu palnika (wylot probówki lekko skierować w dół). Obserwować zachodzące zmiany. Po ostygnięciu do każdej probówki dodać ok. 2ml wody i wymieszać. Podać w tabelce zaobserwowane zabarwienia oraz wzory stałych soli i akwakompleksów, przyjmując, że liczba koordynacyjna jonów centralnych wynosi 6.

TABELA WYNIKÓW

Nr	Stały hydrat	Sól bezwodna	roztwór akwakompleksowy
1			
2			
3			

napisać równania reakcji, jakie zachodzą w czasie rozpuszczania bezwodnych soli w wodzie.

Doświadczenie b.

Sprzęt

bagietka, bibuła, palnik

Odczynniki

0,1 M. roztwór CoCl_2

Wykonanie ćwiczenia

Cienką bagietką lub zapałką zwilżoną 0,1 M. roztworem chlorku kobaltu (II) napisać dowolny znak na bibule lub papierze. Bibułę wysuszyć i lekko ogrzać. Potem skierować oddech na bibułę. Opisać zaobserwowane zmiany zabarwienia bibuły.

Kiedy napis wykonany na bibule jest:

widoczny?

niewidoczny?

Opisz zasadę działania tzw. atramentu sympatycznego zawierającego chlorek kobaltu (II).

Doświadczenie 2

Hydroliza akwakompleksów.

Sprzęt

probówki, papierek wskaźnikowy

Odczynniki

0,5 molowy roztwór $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Wykonanie ćwiczenia

Do czterech probówek oznaczonych symbolami metali Ni, Co, Zn i Al wlać po ok. 1 ml $0,5 \text{ mol/dm}^3$ roztworów azotanu nikielu, kobaltu i cynku oraz siarczanu glinu. Określić przy pomocy papierka wskaźnikowego pH tych roztworów. Roztwory zostawić do ćwiczenia 3.

TABELA POMIARÓW I WYNIKÓW

Roztwór	pH	Nazwa akwakompleksu
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$		
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$		
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$		
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$		

Napisać równanie reakcji hydrolizy badanych związków.

Wniosek.

Doświadczenie 3

Hydroksokompleksy.

Sprzęt

lejek, bibuła, pipetka, pipeta

Odczynniki

NaOH, HNO₃

Wykonanie ćwiczenia

Do roztworów (Ni, Co, Zn, Al.) z ćwiczenia 2 dodawać kroplami 2 mol/dm³ NaOH aż do otrzymania osadu. Do odsączonego osadu dodać ok. 1 ml 6mol/dm³ NaOH. Zaobserwować zachodzące zmiany w czasie dodawania NaOH.

Do probówek, w których osad uległ rozpuszczeniu dodajemy kroplami 2 M. roztwór HNO₃ (ok. 1,5 - ml), do momentu wytrącenia osadu. Następnie do osadu dodać 6 M. HNO₃, aż do jego rozpuszczenia.

W tabelce wpisać zabarwienie i wzory powstających kolejno związków, przyjmując, że liczba koordynacyjna hydrokompleksów wynosi 4.

TABELA WYNIKÓW

Roztwór	NaOH		HNO ₃	
	mała ilość	nadmiar	mała ilość	nadmiar
Ni(NO ₃) ₂				
Co(NO ₃) ₂				
Zn(NO ₃) ₂				
Al ₂ (SO ₄) ₃				

Wniosek

Które z podanych jonów metali tworzą jony hydroksokompleksowe? Podać poprawne nazwy poznanych hydroksokompleksów. Zaznaczyć, które z badanych jonów wykazują właściwości amfoteryczne.

Podać równania reakcji zachodzących po dodaniu zasady.

1 (małej ilości)

2 (nadmiaru)

po dodaniu kwasu

1 (małej ilości)

2 (nadmiaru)

Doświadczenie 4

Aminakompleksy.

Sprzęt

probówki, papierek wskaźnikowy

Odczynniki

roztwory Cu, Ni, Zn, Al., NH₃, HNO₃.

Wykonanie doświadczenia.

Przygotować 4 roztwory soli metali Cu, Ni, Zn, Al. Do każdego z tych roztworów dodawać kroplami 2 M. NH₃aq aż do uzyskania odczynu słabo zasadowego.

Zanotować i obserwacje i dalej dodawać kroplami 1-2 ml stęż. NH₃aq.

Do probówek, w których osad uległ rozpuszczeniu dodawać najpierw 2M HNO₃ do wytrącenia osadu i potem 6 M. HNO₃, aż do jego rozpuszczenia. Wpisać w tabelce zabarwienia i wzory otrzymanych związków oraz zaznaczyć strzałką (↓) jeżeli wytrącił się osad. Liczba koordynacyjna w aminakompleksie Cu (II) wynosi 4, a w pozostałych 6.

TABELA WYNIKÓW

Roztwór	NH ₃		HNO ₃	
	mała ilość	nadmiar	mała ilość	nadmiar
Cu(NO ₃) ₂				
Ni(NO ₃) ₂				
Zn(NO ₃) ₂				
Al ₂ (SO ₄) ₃				

Wniosek

Które z badanych jonów metali tworzą w tych warunkach aminakompleksy?

Podać równania reakcji zachodzących w badanych roztworach po dodaniu

amoniaku

1 (małej ilości)

2 (nadmiaru)

a następnie

1 (nadmiaru)

Które z badanych kompleksów tworzą trwałe kompleksy zarówno z amoniakiem jak i jonami OH⁻.

Podać poprawne nazwy poznanych aminakompleksów.

Doświadczenie 5

Wymiana ligandu w jonie kompleksowym.

Sprzęt

probówki, pipetki

Odczynniki

FeCl₃, SCN, KF lub NH₄F.

Wykonanie doświadczenia

Do 5 kropeł 0,5 mol/dm³ FeCl₃ dodać 1 kroplę 2 M. SCN, poczym 10 kropli 2 M. KF (lub NH₄F).

Obserwować zmiany barwy zachodzące podczas dodawania kolejnych odczynników. Barwa roztworu po dodaniu

KSCN-

KF

Przyjąć, że liczba koordynacyjna żelaza w chlorokompleksie wynosi 4, a w pozostałych kompleksach 6. Podać równania zachodzących reakcji.

Podać poprawne nazwy poznanych kompleksów Fe(III).

- Uszeregować następujące ligandy według wzrastających tendencji do tworzenia kompleksów z jodem Fe³⁺: H₂O, F⁻, SCN⁻, Cl⁻.

Doświadczenie 6

Tworzenie się jonów kompleksowych.

Sprzęt

probówki, pipetki

Odczynniki

Hg(NO₃)₂, KI, Bi(NO₃)₃, AgNO₃+NaCl, NH₃H₂O

Wykonanie ćwiczenia.

Do kilku kropeł podanych niżej roztworów dodawać kroplami odpowiedni odczynnik (wytrąca się osad), a następnie nadmiar wytrącającego odczynnika, aż do rozpuszczenia otrzymanego osadu.

TABELA WYNIKÓW

Nr	Badany roztwór	Badany odczynnik	Obserwacje	Liczba koordynacyjna od. centr.
1	Hg(NO ₃) ₂	KI		4
2	Bi(NO ₃) ₃	KI		4
3	AgNO ₃ +NaCl	NH ₃ H ₂ O		2

Podać przebieg reakcji i nazwy produktów.

Napisać równania dysocjacji otrzymanych jonów kompleksowych.

Pytania do tematu 7

Podać równania reakcji tworzenia jonów kompleksowych następujących kationów z ligandami.

1. $\text{Cu}^+ + \text{CN}^-$ (IV)
2. $\text{Ag}^+ + \text{NH}_3$ (II)
3. $\text{Fe}^{3+} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (II)
4. $\text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$ (IV)
5. $\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ (VI)
6. $\text{Sn}^{4+} + \text{Cl}^-$ (VI)

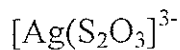
Podaj nazwy niżej wymienionych kompleksów.

1. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
2. $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$
3. $\text{Na}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$
4. $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$
5. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
6. $\text{Fe}(\text{CO})_5$
7. $\text{K}[\text{SB}(\text{OH})_6]$

Napisać równania dysocjacji następujących jonów kompleksowych.

1. $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
2. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
3. $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$
4. $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$

Napisać wzory na kolejne stałe trwałości następujących jonów w kompleksie.



$$\beta_1$$

$$\beta_2$$



$$\beta_3$$

$$\beta_4$$

Pytania kontrolne

1. Na przykładzie jonu $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ podać co jest ligandem, a co jodem centralnym, wymienić liczbę koordynacyjną atom koordynacyjny i podać nazwę jonu kompleksowego.
2. Podać przykłady jonów kompleksowych, w których ligandami są NH_3 , CN^- , Cl^- , OH^- i H_2O . Jakiego rodzaju wiązania występują między jodem centralnym a ligandem. Podać nazwy tych kompleksów.
3. Co to jest efektywna liczba atomowa?
4. Jakie czynniki wpływają na trwałość kompleksu?
5. Jakie wiązanie występuje między jodem centralnym a ligandem w jonie $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$? Co jest kwasem a co zasadą Lewisa?
6. Jakie kompleksy nazywamy chelatami? Jakie właściwości wykazują kompleksy chelatowe?
7. Jakie kompleksy nazywamy wielordzeniowymi?
8. W których kompleksach woda - będąca ligandem - jest kwasem, a w których zasadą Lewisa?
9. Podaj przykłady poznanych akwa- i aminakompleksów.
10. Uzasadnij w oparciu o stałe trwałości, że w roztworze zawierającym kompleksy cyjankowe Cu i Cd. wytrąca się po dodaniu AKT siarczek kadmu, a nie wytrąca się siarczek miedzi.

Literatura

T. Lipiec, Z. Szmaj - „Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej”
(wyd. 6 1988r.)

A. Bielański „Chemia ogólna i nieorganiczna” PWN W-wa 1987r.

I.D.Lee „Zwięzła chemia nieorganiczna” W-wa Wyd. Naukowe 1994r.

J. Minczewski, Z. Marczenko „Chemia analityczna. Analiza jakościowa” tom 1.