

ĆWICZENIE 4

Otrzymywanie i badanie właściwości związków kompleksowych

Związek kompleksowy to mniej lub bardziej trwały agregat złożony z jonów lub cząsteczek mogących istnieć samodzielnie, ale w połączeniu tracący swoje pierwotne właściwości. Związek kompleksowy składa się z **jonu centralnego** i **liganda** lub ligandów. Kompleks stabilizowany jest wiązaniami koordynacyjnymi, które powstają w wyniku wzajemnego przenikania się pustego orbitalu jednego atomu (akceptor) z całkowicie zapełnionym orbitalem drugiego atomu (donor). Jonem centralnym jest najczęściej jon metalu, który ma puste orbitale atomowe, dzięki czemu stanowi akceptor par elektronowych. Każdy ligand dysponuje atomem z wolną parą elektronową, czyli atomem donorowym, który uczestniczy w tworzeniu wiązania koordynacyjnego. Liczba par elektronów, przyjętych przez akceptor, czyli liczba miejsc koordynacyjnych w otoczeniu jonu centralnego, nazywana jest **liczbą koordynacyjną** (LK).

Kompleksy dzielimy na proste i chelatowe (pierścieniowe). Kompleksy proste powstają w wyniku reakcji jonu centralnego z ligandami jednofunkcyjnymi, którymi mogą być np. cząsteczki NH_3 , H_2O (hydraty) i jony Cl^- , I^- , CN^- , SCN^- . Kompleks może być cząsteczką obojętną, jodem dodatnim lub ujemnym, zależnie od algebraicznej sumy ładunków jonu centralnego i liganda, np. $[\text{Co}^{2+}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2^-)_4]^{2-}$.

Jeżeli jon centralny Me^{n+} 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. W taki stopniowy sposób przebiega np. tworzenie się rodankowych kompleksów żelaza (III):

1. $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$
2. $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_2^+$
3. $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+ + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_3$
4. $\text{Fe}(\text{SCN})_3 + \text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SCN})_4]^-$
5. $[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^- + \text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SCN})_5]^{2-}$
6. $[\text{Fe}(\text{SCN})_5]^{2-} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$

W układzie tworzy się sześć różnych kompleksów, przy czym powstawaniu ostatniego sprzyja duże stężenie ligandów i wyższe pH roztworu.

Reakcje tworzenia kompleksów w roztworach są reakcjami odwracalnymi i podlegają prawu działania mas. Jeśli jon centralny Me tworzy z ligandem L kompleks w reakcji $Me + L \leftrightarrow MeL$, to stała równowagi tworzenia kompleksu, czyli **stała trwałości** wyraża się wzorem:

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

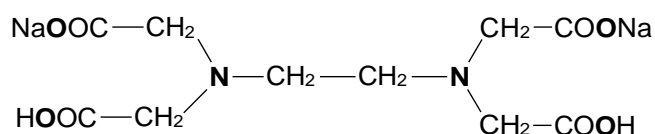
Stałą reakcji dysocjacji kompleksu nazywamy **stałą nietrwałości** kompleksu:

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

Stała nietrwałości jest wielkością charakterystyczną dla związków kompleksowych. Im wartość liczbowa stałej nietrwałości jest mniejsza, tym kompleks jest trwalszy, czyli w mniejszym stopniu zdysocjowany w roztworze. Wygodne jest podawanie jej wielkości w postaci wykładników stałych nietrwałości pK.

$$pK = -\lg K$$

Wiele ligandów organicznych zawiera więcej niż jeden atom ligandowy. Nazywamy je ligandami wielofunkcyjnymi. Ponieważ zajmują one więcej niż niejedno miejsce w sferze koordynacyjnej metalu, mogą utworzyć zamknięty pierścień z atomem centralnym. Kompleksy takie noszą nazwę **kompleksów chelatowych (chelatów)** lub **pierścieniowych**. Ligandem sześćofunkcyjnym jest anion wersenianowy powstały w wyniku dysocjacji soli disodowej **kwasu wersenowego** (kwasu etylenodiaminotetraoctowego, *ethylenediamine tetraacetic acid*, EDTA).



Wzór wersenianu disodu (EDTA-Na₂)

Wśród kompleksów chelatowych możemy wyróżnić osobną grupę kompleksów obojętnych nazywanych **chelatami wewnętrznymi**. W kompleksach tych dodatnie ładunki kationów metali są zrównoważone ujemnymi ładunkami ligandów. Ze względu na brak ładunku chelaty wewnętrzne nie posiadają zewnętrznej sfery koordynacyjnej i nie wykazują właściwości charakterystycznych dla elektrolitów; trudno rozpuszczają się w wodzie, natomiast dobrze w organicznych rozpuszczalnikach niepolarnych. Kompleksy chelatowe mające ładunek dodatni lub ujemny łatwo rozpuszczają się w wodzie, lecz trudno w rozpuszczalnikach niepolarnych.

1. Otrzymywanie wybranych związków kompleksowych

a) Otrzymywanie $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

Wykonanie:

Do probówki odmierzyć **10 kropli** 5% roztworu $CuSO_4$ i **1 kroplę** 2 M roztworu NaOH. Obserwować zachodzącą reakcję. Wytrąca się niebieski, galaretowaty osad $Cu(OH)_2$, do którego wkraplamy powoli 2 M $NH_3 \cdot H_2O$ aż do całkowitego jego rozpuszczenia. Roztwór zabarwia się na kolor ciemnoniebieski od powstającego kationu kompleksowego tetraaminamiedzi(II) - $[Cu(NH_3)_2]^{2+}$.

Otrzymany roztwór podzielić na dwie części i pozostawić do kolejnych doświadczeń.

b) Otrzymywanie $[Ag(NH_3)_2]^+$

Wykonanie:

Do probówki odmierzyć **10 kropli** 0,1 M roztworu $AgNO_3$ i **1 kroplę** 2 M HCl. Obserwujemy wytrącanie się białego osadu AgCl, do którego następnie powoli wkraplamy 2 M $NH_3 \cdot H_2O$ aż do całkowitego rozpuszczenia osadu. W wyniku reakcji powstaje bezbarwny kompleksowy kation diaminasrebra - $[Ag(NH_3)_2]^+$.

Otrzymany roztwór podzielić na dwie części i pozostawić do kolejnych doświadczeń.

c) Otrzymywanie $[Al(OH)_4]^-$

Wykonanie:

Do probówki odmierzyć **10 kropli** 0,1 M roztworu $Al(NO_3)_3$ i powoli dodawać kroplami 2 M roztwór NaOH. Początkowo wytrąca się biały osad $Al(OH)_3$, który rozpuszcza się w nadmiarze NaOH i powstaje bezbarwny anion kompleksowy tetrahydroksoglinianowy – $[Al(OH)_4]^-$.

Roztwór zachować do dalszych doświadczeń.

d) Otrzymywanie $[Co(SCN)_x]^{2-x}$

Wykonanie:

Do probówki odmierzyć **10 kropli** 0,1 M roztworu $Co(NO_3)_2$ i powoli dodawać roztwór 20% NH_4SCN . Obserwujemy zmianę barwy roztworu na fioletową, co jest spowodowane powstawaniem mieszaniny anionów kompleksowych o ogólnym wzorze $[Co(SCN)_x]^{2-x}$ (gdzie $x = 1 \div 4$; dla $x = 4$, powstaje anion – tetratiocyjanianokobaltanowy(II).

2. Badanie trwałości związków kompleksowych

a) Rozkład kompleksów w wyniku reakcji zobojętnienia

Wykonanie:

Do roztworów zawierających kompleksowe jony $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ dodajemy **po kropli** 1 M roztwór H_2SO_4 . W probówkach powstają osady: $\text{Cu}(\text{OH})_2$, AgCl i $\text{Al}(\text{OH})_3$. Pod wpływem nadmiaru kwasu osady wodorotlenków $\text{Cu}(\text{OH})_2$ i $\text{Al}(\text{OH})_3$ rozpuszczają się.

Napisać równania zachodzących reakcji chemicznych.

b) Rozkład kompleksów przez reakcję strącania

Wykonanie:

Do roztworu zawierającego jony kompleksowe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ dodawać kroplami 0,2 M roztwór KI . Obserwujemy wytrącenie się żółtego osadu AgI .

Napisać równanie zachodzącej reakcji chemicznej.

3. Porównanie stałych trwałości kompleksów

a) Porównanie trwałości $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ i $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$

Wykonanie:

Do roztworu zawierającego jon kompleksowy $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ dodawać kroplami 0,2 M roztwór EDTA-Na_2 . Obserwujemy zmianę barwy roztworu na jasnoniebieski od powstającego jonu kompleksowego $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$.

b) Porównanie trwałości $[\text{Fe}(\text{SCN})_x]^{3-x}$, $[\text{FeF}_x]^{3-x}$ oraz $[\text{Fe}(\text{EDTA})]^-$

Wykonanie:

Do próbki zawierającej około 2 ml wody destylowanej dodać 3 krople 2% roztworu FeCl_3 oraz **1 kroplę 20% roztworu NH_4SCN** . Roztwór zabarwia się na kolor krwistoczerwony od powstających jonów kompleksowych o ogólnym wzorze $[\text{Fe}(\text{SCN})_x]^{3-x}$ (gdzie $x = 1\div 6$). Do roztworu dodać 0,1 M NaF , aż do całkowitego odbarwienia. W wyniku zachodzącej reakcji tworzą się bezbarwne kompleksy fluorkowe żelaza(III) o wzorze ogólnym $[\text{FeF}_x]^{3-x}$ (gdzie $x = 1\div 6$). Do otrzymanego roztworu dodać kroplami 0,2 M roztwór EDTA-Na_2 i obserwować powstawanie jasnożółtego zabarwienia roztworu pochodzące od jonów kompleksowych $[\text{Fe}(\text{EDTA})]^-$.

Napisać równania zachodzących reakcji chemicznych.