



Politechnika
Wroclawska

Podstawy Chemii Nieorganicznej

Ćwiczenia laboratoryjne

kod kursu:
CHC 20011



ZWIĄZKI KOMPLEKSOWE

Opracowanie: Ewa Matczak-Jon

WPROWADZENIE

Związki złożone z **atomu centralnego** (zazwyczaj atomu metalu) i połączonych z nim **ligandów** (innych atomów lub grup atomów) nazywamy **związkami koordynacyjnymi, związkami kompleksowymi** lub w skrócie **kompleksami**. Związki koordynacyjne mogą występować jako jony kompleksowe ujemne, jak $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$, $[\text{FeCl}_4]^{3-}$, jony dodatnie jak $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, a także jako obojętne kompleksy, np. $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$.

Bez względu na to czy kompleks jest jonem czy cząsteczką obojętną, jednostkę koordynacyjną składającą się z atomu centralnego i ligandów przy zapisie należy wyodrębnić przez umieszczenie jej w nawiasie kwadratowym. Sumaryczny ładunek jednostki koordynacyjnej (kompleksu) jest równy sumie ładunków atomu centralnego i ligandów tworzących kompleks.

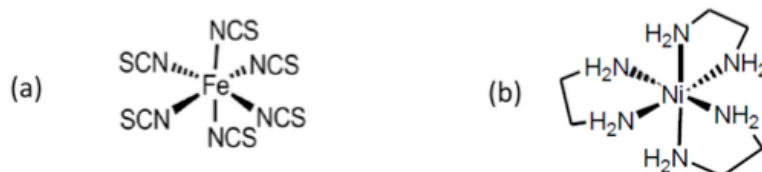
Atom centralny jest tym atomem w kompleksie, który zajmując pozycję centralną wiąże inne atomy lub grupy atomów. Atomami centralnymi w $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$, $[\text{FeCl}_4]^{3-}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ są więc odpowiednio atomy: żelaza, niklu, srebra i platyny. Wiązanie pomiędzy atomem centralnym a ligandem nazywamy **wiązaniem koordynacyjnym**. Utworzenie wiązania koordynacyjnego jest możliwe, gdy ligand rozporządza wolnymi parami elektronowymi, a atom centralny pustymi orbitalami atomowymi, które mogą te pary przyjąć. Z punktu widzenia teorii kwasów i zasad Lewisa ligand (donor pary lub par elektronowych) jest zasadą. Atom centralny (akceptor par elektronowych) jest kwasem. Na przykład w jonie kompleksowym $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$ jon Fe^{3+} jest kwasem Lewisa, natomiast każdy ligand (jon NCS^-) jest zasadą Lewisa.

Ligandami (przykłady w Tabeli 1) mogą być zarówno cząsteczki obojętne (NH_3 , H_2O , CO , en) jak i aniony (Cl^- , F^- , Br^- , CN^- , SCN^- , ox^{2-} , acac^-) posiadające jedn, dwa lub więcej atomów donorowych z parami elektronowymi zdolnymi do utworzenia wiązania koordynacyjnego. Ligandy posiadające jeden atom donorowy nazywamy **jednokleszczowymi (Rysunek 1a)**. Jeżeli kilka atomów donorowych liganda tworzy wiązania z tym samym atomem centralnym i powstaje przy tym układ pierścieniowy, w którym występuje zarówno atom centralny jak i atomy koordynujące liganda to reakcję taką nazywamy **chelatowaniem** a koordynujący związek ligandem chelatowym (Rysunek 1b).

Przykłady ligandów chelatowych

nazwa	wzór (*)	oznaczenie
etylenodiamina		en
jon szczawianowy (C ₂ O ₄) ²⁻		ox
jon acetyloacetonianowy		acac
jon kwasu etylenodiaminate- traoctowego		EDTA

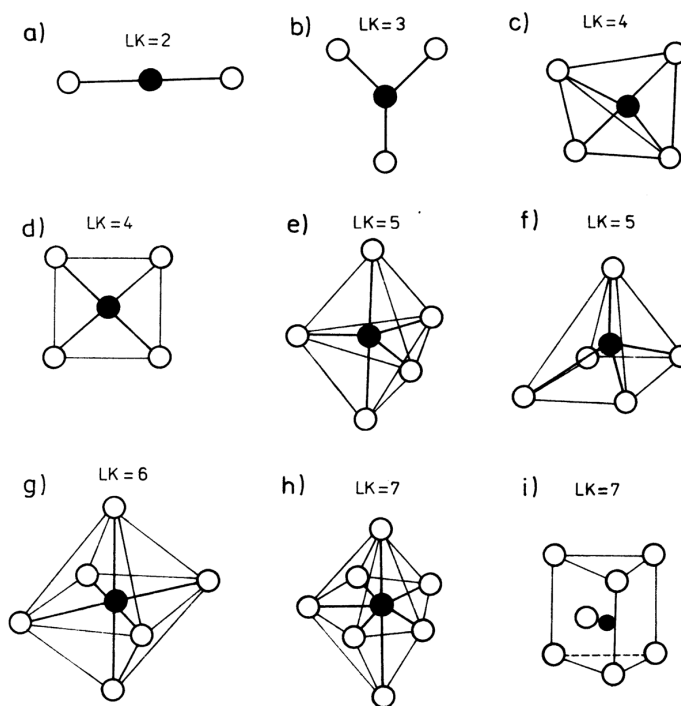
(*) pary elektronowe tworzące wiązania koordynacyjne wskazano za pomocą dwukropka umieszczonego we wzorach strukturalnych ligandów



Rysunek 1. Struktura jonu kompleksowego [Fe(NCS)₆]³⁻ (a) i kationowego kompleksu chelatowego [Ni(en)₃]²⁺ (b)

Liczba koordynacji lub **liczba koordynacyjną (LK)** nazywamy liczbę atomów donorych połączonych bezpośrednio z atomem centralnym. Przestrzenny rozkład atomów liganda związanych z atomem centralnym opisywany jest tzw. wielościannem koordynacyjnym, w którego narożach umieszczone są koordynujące atomy. Wynika z tego zależność rodzaju wielościannu koordynacyjnego od liczby koordynacji. Na rysunku 2 przedstawiono typowe struktury (wielościanny koordynacyjne) dla liczb koordynacji od 1 do 7. Najbardziej popularne liczby koordynacji to **6** i **4**. Kompleksy o liczbie koordynacji 6 najczęściej mają strukturę oktaedru (rysunek 2g) np. [Fe(NCS)₆]³⁻ i [Ni(en)₃]²⁺. Dla liczby koordynacji 4 dominuje struktura tetraedryczna (Rysunek 2c), a w znacznie mniejszej liczbie przypadków struktura płaska (kwadratowa) (Rysunek 2d). Liczba koordynacji 2 spotykana jest gdy jonami centralnymi są Ag⁺ czy Au⁺, np. [Ag(NH₃)₂]⁺, [Ag(CN)₂]⁻, [Au(CN)₂]⁻. Związki kompleksowe o większych liczbach koordynacji (7, 8, 9) spotykane są rzadziej, wtedy, gdy atomy centralne wykazują duże rozmiary.

Rysunek 2. Typowe struktury związków koordynacyjnych dla liczb koordynacji 1-7



Nomenklatura związków kompleksowych

- We **wzorze chemicznym** jednostki kompleksowej zapisanej w nawiasie kwadratowym atom centralny jest pierwszy. Po nim należy napisać symbole ligandów w kolejności alfabetycznej. Jeśli ligandy są wieloatomowe to ich wzory zamyka się w nawiasach okrągłych. Dla skomplikowanych ligandów używa się często skrótów, tak jak podano w ostatniej kolumnie Tabeli 1. Jeśli podaje się wzór jonu kompleksowego bez towarzyszącego mu przeciwjonu, ładunek jonu należy zapisać cyfrą arabską na zewnątrz klamry kwadratowej jako prawy górny wskaźnik, np. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Można wskazać stopień utlenienia atomu centralnego za pomocą cyfry rzymskiej umieszczonej jako prawy górny wskaźnik przy symbolu pierwiastka, np. $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$. Wzór pisze się **bez odstępów** pomiędzy symbolami atomu centralnego i ligandów.
- Podając nazwę kompleksu najpierw wymienia się ligandy w porządku alfabetycznym a na końcu nazwę atomu centralnego i jego stopień utlenienia. Stopień utlenienia atomu centralnego pisze się cyfrą rzymską w nawiasie okrągłym bezpośrednio po symbolu atomu centralnego (bez spacji). Do wskazania liczby poszczególnych prostych ligandów stosuje się przedrostki: di-, tri-, tetra-, penta-, hekso-, itd., np. $[\text{FeF}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$: jon pentaakwafluorożelaza(III), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$: siarczan(VI) diakwatetraaminaniklu(II). W przypadku bardziej skomplikowanych ligandów (szczególnie tych zawierających w nazwie liczebniki) ich nazwę umieszcza się w nawiasach okrągłych przed którymi stosuje się przedrostki wielokrotnościące bis, tris, tetrakis, pentakis itd., np. $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$: chlorek tris(etylenodiamina)niklu(II).
- Nazwy ligandów anionowych w kompleksach kończą się na "o" (np. Cl^- - chloro, SO_4^{2-} - siarczano, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - tiosiarczano, SCN^- - tiocyjaniano). Nazw ligandów obojętnych nie odmienia się (np. H_2O : akwa, en: etylenodiamina) (patrz również Tabela 2).
- W kompleksach obojętnych nazwy atomu centralnego nie odmienia się, np. $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ - diaminadichloroplatyna(II), $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NCS})_3]$ - triakwatritiocyjanianożelazo(III). W komplek-

sach kationowych nazwę kationu podaje się w dopełniaczu, np. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$ - azotan(V) heksaakwamiedzi(II), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ - jon heksaaminakobaltu(II). Nazywając kompleksy anionowe do nazwy atomu centralnego dodajemy końcówkę "-an", np. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: heksacyjanożelazian(II) potasu; $[\text{PtCl}_4]^{2-}$: tetrachloroplatynian(II); $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]^-$: diaminatetratiocyjanianochromian(III).

Tabela 2. Nazwy niektórych ligandów nieorganicznych

OH^-	hydrokso	Cl^-	chloro
O^{2-}	okso (oksydo)	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	szczawiano
S^{2-}	tio (sufido)	H_2O	akwa
CN^-	cyjano	NH_3	amina
NCS^-	tiocyjaniano	CO	karbonyl

Równowagi związków kompleksowych w roztworach wodnych

W wodzie jony metali występują wyłącznie w postaci uwodnionej jako akwakationy np. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Liczba związanych cząsteczek wody determinowana jest przez liczbę koordynacji typową dla danego kationu. Tworzenie w roztworze innych związków kompleksowych przebiega poprzez stopniową wymianę cząsteczek H_2O z otoczenia koordynacyjnego atomu centralnego na inne ligandy. Ustala się przy tym szereg równowag zależnych od stężenia wprowadzanego liganda.

Na przykład gdy do roztworu soli miedzi dodamy stężony amoniak to przyłączenie cząsteczek amoniaku do atomu centralnego odbywa się przez stopniową eliminację cząsteczek wody z akwakompleksu, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$:



Wszystkie przedstawione wyżej równowagi są ze sobą ściśle powiązane co oznacza, że zakłócenie jednej z nich powoduje zakłócenie pozostałych, gdyż produkt jednej reakcji jest często substratem w kolejnej. Dodanie stosunkowo niewielkiej ilości amoniaku do roztworu zawierającego jony $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ powoduje, że tworzą się głównie jony kompleksowe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NH}_3)]^{2+}$. Dodanie kolejnych porcji amoniaku przesuną stan równowagi reakcji następczych (1) ÷ (4) w kierunku tworzenia kolejnych produktów: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ a przy dostatecznie dużym stężeniu amoniaku powstaje prawie wyłącznie końcowy produkt $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Przy założeniu, że stężenie wody jest stałe, dla poszczególnych etapów kompleksowania można określić stałe równowagi zwane **stopniowymi stałymi trwałości** (ze względu na wykorzystanie nawiasów kwadratowych do zaznaczenia jednostki koordynacyjnej, stężenia molowe podzielone przez stężenia standardowe oznaczono wyjątkowo nawiasami klamrowymi).

$$K_1 = \frac{\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NH}_3)]^{2+}\}}{\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}\}\{[\text{NH}_3]\}} \quad \text{(1-a)} \quad K_1 = 1,4 \times 10^4$$

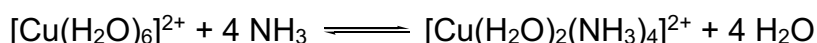
$$K_2 = \frac{\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}\}}{\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NH}_3)]^{2+}\}\{[\text{NH}_3]\}} \quad \text{(2-a)} \quad K_2 = 3,1 \times 10^3$$

$$K_3 = \frac{\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]^{2+}\}}{\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}\}\{[\text{NH}_3]\}} \quad \text{(3-a)} \quad K_3 = 8,0 \times 10^2$$

$$K_4 = \frac{\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}\}}{\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]^{2+}\}\{[\text{NH}_3]\}} \quad \text{(4-a)} \quad K_4 = 1,35 \times 10^2$$

Porównując wartości stałych K_1 , K_2 , K_3 i K_4 można zauważyć, że najłatwiej tworzy się pierwszy kompleks a kolejne ligandy przyłączają się coraz trudniej ($K_1 > K_2 > K_3 > K_4$). Główną przyczyną zmniejszania się stałych trwałości w miarę przyłączania kolejnych ligandów są względy statystyczne.

Jeśli rozpatrzeć równowagę opisaną reakcją sumaryczną:

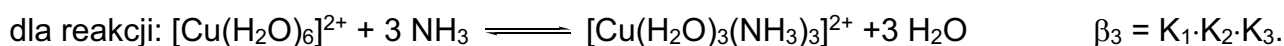
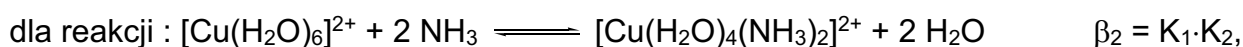


to wówczas stałą równowagi dla tej reakcji można zapisać jako:

$$\beta_4 = \frac{\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}\}}{\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}\}\{[\text{NH}_3]\}^4}$$

Stałą β_4 nazywamy **skumulowaną stałą trwałości**. Można ją wyznaczyć mnożąc przez siebie stronami wyrażenia **(1-a)** ÷ **(4-a)**. Otrzymujemy wówczas $\beta_4 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$.

Analogiczne zależności można zapisać dla pozostałych reakcji kompleksowania:



dla reakcji **(1)**: $\beta_1 = K_1$

Ogólnie stałe β_i można wyrazić jako:

$$\beta_i = \frac{[ML_i]}{[M_{(aq)}][L_i]^i}$$

W literaturze skumulowane stałe trwałości podawane są najczęściej w postaci $\log \beta_i$.

Porównując ze sobą stałe trwałości dwóch różnych kompleksów o takim samym atomie centralnym można przewidzieć, który z nich będzie trwalszy w danych warunkach. Na przykład skumulowane stałe trwałości $\log \beta_i$ dla kompleksów $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS})]^{2+}$ i $[\text{FeF}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ wynoszą od-

powiednio $\log\beta_6 = 6$ i $\log\beta_3 = 12$.

Oznacza to, że po wprowadzeniu do roztworu zawierającego jony $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS})]^{2+}$ odpowiedniej ilości jonów F^- (np. przez dodanie stałego NH_4F) kompleks ten ulegnie praktycznie całkowitej przemianie w kompleks $[\text{FeF}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$. Efekt ten jest łatwy do zaobserwowania, ponieważ jon $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS})]^{2+}$ daje zabarwienie krwistoczerwone, natomiast kompleks $[\text{FeF}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ jest bezbarwny.

LITERATURA

1. A. Bielański „**Podstawy chemii nieorganicznej**”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002.

Pytania kontrolne:

1. Podaj nazwy następujących związków i jonów kompleksowych: $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{FeF}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{CdCl}_4]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]^+$, $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$.
2. Napisz wzory chemiczne następujących jonów i związków kompleksowych:
 - (a) jon pentaakwadiwodorofosforanożelaza(III),
 - (b) diaminatetратиocyjanianochromian(III) sodu,
 - (c) dicyjanosrebrzan(I),
 - (d) chlorek diakwatetraaminakobaltu(III),
 - (e) jon diaminasrebra(I),
 - (f) jon heksaaminakobaltu(III),
 - (g) diaminadichloroplatyna(II),
 - (h) triakwatrifluorożelazo(III),
 - (i) jon pentaaminachlorokobaltu(II),
 - (j) tetratiocyjanianortęcian(II).
3. Podaj liczbę koordynacji atomów centralnych w następujących jonach i związkach kompleksowych: $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, $[\text{CoCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{4-}$, $[\text{FeCl}_2(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.
3. Oblicz wyrażenie na skumulowaną stałą trwałości $\log\beta_2$ dla jonu kompleksowego $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ wiedząc, że w układzie zawierającym jony Ag^+ , do którego dodano stężony amoniak, powstają dwa jony kompleksowe następcze: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ i $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ o stałych trwałości odpowiednio $K_1 = 2,5 \cdot 10^3$ i $K_2 = 1 \cdot 10^4$.
4. Skumulowane stałe trwałości β_2 dla jonów $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ i $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ wynoszą odpowiednio $1,62 \cdot 10^7$ i $1 \cdot 10^{27}$. Który z jonów kompleksowych będzie dominować w roztworze zawierającym jony $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ jeżeli do niego dodano nadmiar jonów CN^- .

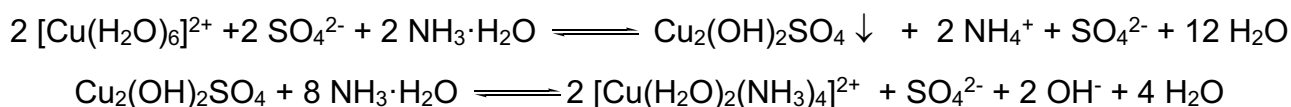
WYKONANIE DOŚWIADCZEŃ

Doświadczenie 1. Barwy akwakompleksów i aminakompleksów

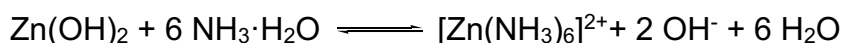
Odczynniki: 0,5 M roztwory: siarczanu kobaltu(II) (CoSO₄), siarczanu niklu(II) (NiSO₄), siarczanu miedzi(II) (CuSO₄), siarczanu cynku(II) (ZnSO₄), 2 M roztwór kwasu siarkowego(VI) (H₂SO₄), 6 M roztwór amoniaku (NH₃·H₂O).

Cel ćwiczenia: Przeprowadzenie reakcji, w których powstają jony kompleksowe: [Cu(H₂O)₂(NH₃)₄]²⁺, [Co(NH₃)₆]²⁺, [Ni(NH₃)₆]²⁺, [Zn(NH₃)₆]²⁺.

Dodanie stosunkowo małej ilości rozcieńczonego roztworu NH₃·H₂O do roztworu, w którym obecne są akwajony miedzi(II), kobaltu(II) i niklu(II) prowadzi do reakcji konkurencyjnej względem reakcji kompleksowania. Wytrąca się osad wodorotlenosoli, który następnie roztwarza się w nadmiarze amoniaku np.:

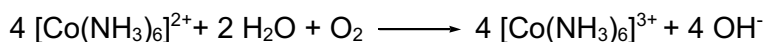


Z kolei dodanie roztworu amoniaku do roztworu zawierającego jony [Zn(H₂O)₆]²⁺ powoduje wytrącanie osadu Zn(OH)₂, który następnie roztwarza się w nadmiarze odczynnika:



Wykonanie:

- Do czterech probówek wlej po 1 cm³ roztworów CuSO₄·NiSO₄, CoSO₄ i ZnSO₄. Zanotuj barwy roztworów w tabeli.
- Do każdej z probówek dodawaj powoli roztwór NH₃·H₂O, w ilości wystarczającej do całkowitego wytrącenia osadu, a następnie całkowitego rozтворzenia tegoż osadu. Po dodaniu każdej porcji NH₃·H₂O zawartość probówki należy dobrze wymieszać poprzez jej wstrząsanie lub bagietką. Zanotuj w tabeli barwy roztworów w każdej z probówek. Zwróć uwagę na zabarwienie roztworu w probówce ze związkami kobaltu. Jon [Co(NH₃)₆]²⁺ na powietrzu utlenia się do jonu heksaaminakobaltu(III) zgodnie z reakcją:



Opracowanie wyników:

- Uzupełnij tabelę wpisując barwy kompleksów

akwakompleks	barwa	aminakompleks	barwa
[Cu(H ₂ O) ₆] ²⁺		[Cu(H ₂ O) ₂ (NH ₃) ₄] ²⁺	
[Co(H ₂ O) ₆] ²⁺		[Co(NH ₃) ₆] ²⁺	
[Ni(H ₂ O) ₆] ²⁺		[Ni(NH ₃) ₆] ²⁺	
[Zn(H ₂ O) ₆] ²⁺		[Zn(NH ₃) ₆] ²⁺	

- Napisz równania reakcji wytrącania osadów wodorotlenosoli Co₂(OH)₂SO₄ i Ni₂(OH)₂SO₄ za pomocą NH₃·H₂O i ich roztwarzania w nadmiarze NH₃·H₂O.

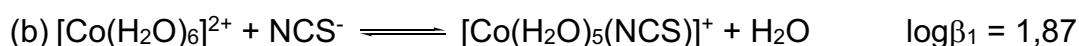
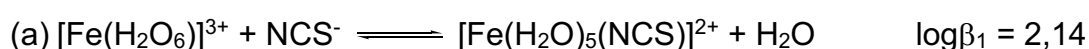
Doświadczenie 2. Maskowanie jonów

Odczynniki: 0.3 M roztwór chlorku żelaza(III) (FeCl_3), 0.5 M roztwór chlorku kobaltu(II) (CoCl_2), stały tiocyjanian potasu (KSCN), stały fluorek amonu (NH_4F), alkohol izoamylowy (3-metylo-1-butanol ($\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$).

Cel ćwiczenia: Przeprowadzenie reakcji pozwalającej na wykrycie jonów kobaltu(II) w obecności jonów żelaza(III).

Reakcje kompleksowania umożliwiające zamaskowanie jonów przeszkadzających stosowane są w celu zwiększenia selektywności odczynników stosowanych w reakcjach analitycznych. Są one przykładem jednego z ważniejszych zastosowań związków kompleksowych w chemii analitycznej. Maskowanie jonu przeszkadzającego polega na przeprowadzeniu go w wyniku reakcji kompleksowania z odpowiednim ligandem w odpowiednio trwały kompleks. Związany w tej postaci jon jest niezdolny do reakcji zakłócającej prawidłowy przebieg wykrywania innego jonu. Przykładem takiej reakcji jest reakcja maskowania jonu Fe^{3+} przeszkadzającego w wykryciu jonu Co^{2+} w jego obecności.

Zarówno jon Fe^{3+} jak i Co^{2+} reagują w środowisku wodnym z tiocyjanianem potasu tworząc barwne jony kompleksowe. Dla uproszczenia podano tylko te formy kompleksowe, których stężenia w warunkach eksperymentu są najwyższe. Zwróć uwagę, że wartości liczbowe ich stałych trwałości $\log\beta_1$ są zbliżone.



Ciemnoczerwona barwa kompleksu $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS})]^{2+}$ jest o wiele bardziej intensywna niż ciemnoróżowa barwa $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS})]^+$ co powoduje, że zaobserwowanie tej ostatniej nawet wobec niewielkiej ilości jonów Fe^{3+} jest praktycznie niemożliwe. Aby dostrzec wspomnianą barwę kompleksu kobaltu, jony Fe^{3+} wiąże się w bezbarwny jon kompleksowy $[\text{Fe}(\text{F})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, który jest bardziej trwały ($\log\beta_1 = 5,16$) niż jon $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS})]^{2+}$ ($\log\beta_1 = 2,14$). W ten sposób ukrywa się (maskuje) ciemnoczerwoną barwę kompleksu żelaza, który mógłby powstać po dodaniu jonów SCN^- do roztworu. Jony F^- reagują także z jonami Co^{2+} ale $[\text{Co}(\text{F})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ jest mniej trwały ($\log\beta_1 = 0,40$) niż $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS})_5]^+$ ($\log\beta_1 = 1,87$) co oznacza, że ten ostatni nie ulegnie przekształceniu w jon pentaakwafluorokobaltu(II) po dodaniu jonów F^- .

Wykonanie:

1. Przygotuj trzy probówki. Do probówki (1) wlej 1-2 krople roztworu FeCl_3 a do probówki (2) 4-5 kropli roztworu CoCl_2 , po czym do obu probówek dodaj po około 2 cm^3 H_2O . Do każdego roztworu dodaj ostrożnie porównywalną ilość (szczyptę) stałego KSCN . Zanotuj barwy roztworów w tabeli.
2. Do probówki (1) zawierającej $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS})]^{2+}$ dodawaj stały NH_4F aż do odbarwienia roztworu. W jakiej formie związane są teraz jony Fe^{3+} . Zanotuj barwę związku w tabeli.
3. Do probówki (2) zawierającej $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS})]^+$ dodaj tyle alkoholu izoamylowego aby utworzył warstwę o wysokości około 3-5 mm i przez chwilę energicznie wstrząsaj probówką aby wymieszać obydwie cieczki. Następnie chwilę poczekaj aż nastąpi rozdzielenie obu faz.

Alkohol izoamylowy ($d = 0,81 \text{ g/cm}^3$) ułatwia wymianę cząsteczek wody w otoczeniu koordynacyjnym Co^{2+} na jony SCN^- , co prowadzi do powstania pewnej ilości trwałych jonów $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ ($\log \beta_4 = 7,94$). Jak zmieniły się barwy warstwy wodnej i alkoholowej? Zanotuj barwę tej ostatniej w tabeli. Zawartość obu probówek (1) i (2) **pozostaw jako próbki wzorcowe do porównania**.

4. W kolejnej probówce (3) zmieszaj 1-2 krople roztworu FeCl_3 i 4-5 kropli roztworu CoCl_2 , dodaj ok. 2 cm^3 wody a następnie taką jak poprzednio ilość stałego KSCN . Od jakiego związku pochodzi barwa roztworu? Zanotuj w tabeli.

5. Zamaskuj jony żelaza(III) dodając taką ilość stałego NH_4F aby spowodować wyraźną zmianę zabarwienia roztworu. Zanotuj barwę roztworu w tabeli. Dodaj alkohol izoamylowy aby wykryć obecność jonów $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$. Zanotuj barwę warstwy alkoholowej w tabeli i porównaj ją z barwą roztworu w probówce (2).

Opracowanie wyników:

1. Uzupełnij tabelę

Wzory i barwy związków decydujących o barwach roztworów.

Probówka/doświadczenie	Wzór związku	barwa
(1) po dodaniu H_2O		
(1) po dodaniu KSCN		
(1) po dodaniu NH_4F		
(2) po dodaniu H_2O		
(2) po dodaniu KSCN		
(2) po dodaniu alk. izoamylowego		
(3) po dodaniu H_2O		
(3) po dodaniu KSCN		
(3) po dodaniu NH_4F		
(3) po dodaniu alk. izoamylowego		

2. Zapisz równania reakcji zachodzących kolejno w probówce (3).

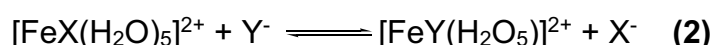
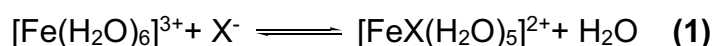
Doświadczenie 3. Związki kompleksowe żelaza(III)

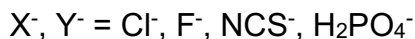
(wykonać w grupach 2-3 osobowych)

Odczynniki: Sole: Dziewięciohydrat azotanu żelaza(III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), chlorek sodu (NaCl), fluorek amonu (NH_4F), heksacyjanożelazian(II) potasu ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$).
Roztwory: 85% kwas fosforowy(V) (H_3PO_4), 2 M kwas azotowy(V) (HNO_3), 1 M tiocyjanian potasu (KSCN).

Cel ćwiczenia: W doświadczeniu należy przeprowadzić szereg reakcji wymiany, w których kolejno będą powstawać związki kompleksowe z jonami żelaza(III).

Schemat wykonania reakcji jest następujący:





Ostatnim związkiem kompleksowym uzyskanym w cyklu reakcji będzie kompleks $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ wytrącający się w postaci ciemnoniebieskiego osadu.

Wykonanie:

Ćwiczenie należy wykonać w zlewce o pojemności co najmniej 250 cm³.

- Do zlewki wsyp szczyptę stałego $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, a następnie rozpuść sól w objętości ok. 100 cm³ wody destylowanej. Porównaj barwę roztworu z danymi w tabeli poniżej i ustal w formie jakiego kompleksu jest jon żelaza(III).
- Dodaj kilka kropli 2 M HNO_3 aby cofnąć reakcję hydrolizy jonu $[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$.
- Sprawdź barwę roztworu z danymi w tabeli.
- Analizując wartości stałych $\log\beta_1$ ustal kolejność dodawania do roztworu związków:



w taki sposób, aby otrzymać wszystkie umieszczone w tabeli jony kompleksowe z ligandami X^- i Y^- .

jon	$\log\beta_1$	barwa
$[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$		żółto-czerwony
$Fe(H_2O)_6^{3+}$		bezbarwny
$[FeCl(H_2O)_5]^{2+}$	0,63	żółty
$[FeF(H_2O)_5]^{2+}$	5,16	bezbarwny
$[Fe(H_2O)_5(NCS)]^{2+}$	2,14	czerwony
$[Fe(H_2O)_5(H_2PO_4)]^{2+}$	1,33	bezbarwny

6. Wykonaj reakcje w zaplanowanej kolejności. W czasie przeprowadzania wszystkich reakcji roztwór w zlewce należy mieszać bagietką. Każdy z kolejnych odczynników należy dodawać ostrożnie (szpachelką lub wkraplając), do pojawienia się pierwszej zmiany barwy zgodnie z tabelą. Unikaj nadmiaru odczynników, szczególnie nadmiaru jonów F^- , które mogą przeszkadzać w wykonaniu następnej reakcji.

7. Po wykonaniu ostatniej reakcji dodaj do roztworu stały $K_4[Fe(CN)_6]$ aby otrzymać $Fe_4[Fe(CN)_6]$ (pigment o nazwie *błękit pruski* używany w malarstwie).

Opracowanie wyników:

- Uzupełnij tabelę. Uszereguj wszystkie związki kompleksowe żelaza(III) w kolejności zgodnej z kolejnością przeprowadzania kolejnych reakcji wymiany.

Kompleks	Nazwa	$\log\beta_1$	barwa
$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$			
.....			

- Zapisz równania zachodzących reakcji.
- Jak muszą zmieniać się stałe $\log\beta_1$ powstających kolejno jonów kompleksowych aby reakcje te można było przeprowadzić?