

**Ćwiczenia laboratoryjne z przedmiotu nauczania:
„Chemia Ogólna i Nieorganiczna”
dla studentów I roku Kierunku Farmacja**

*Instrukcja wykonania ćwiczenia nr 7:
Związki kompleksowe*

Opracowanie:
dr n. farm. Angelika Adamus-Grabicka

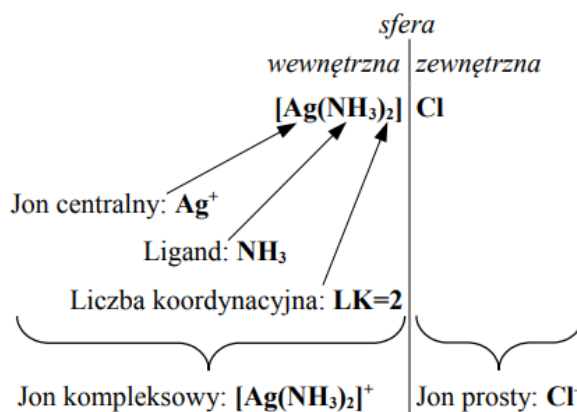
Łódź 2022

Budowa związków kompleksowych

Związki kompleksowe (koordynacyjne) to cząsteczki lub jony zawierające atom centralny, połączony z liczbą cząstek lub jonów (zwanymi ligandami) przewyższającą klasyczną wartościowość. **Wiązanie koordynacyjne** powstaje w wyniku oddania wolnej pary elektronowej liganda (donora elektronów) na puste orbitale atomu centralnego (akceptora elektronów). W oparciu o teorię kwasów i zasad Lewisa, kwasem jest atom, cząsteczka lub jon będący akceptorem pary elektronowej, natomiast zasadą jest atom, cząsteczka lub jon będący akceptorem pary elektronowej.



Utworzony jon diaminasrebra (I) zbudowany jest w taki sposób, że jon Ag^+ otoczony jest dwiema cząsteczkami NH_3 leżącymi z nim w jednej linii prostej. W tym przypadku kation Ag^+ pełni funkcję jonu centralnego (określanego również mianem rdzenia lub centrum koordynacji), a połączone z nim cząsteczki NH_3 spełniają rolę ligandów. Taki jon złożony z rdzenia i połączonych z nim ligandów nosi nazwę **jonu kompleksowego** lub **koordynacyjnego** i zwykle zapisywany jest w nawiasie kwadratowym (np. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$) (Rysunek 1).



Rysunek 1: Schemat budowy związku kompleksowego.

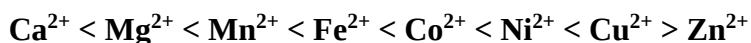
Ze względu na ładunek wewnętrznej sfery koordynacyjnej wyróżnia się jony i związki kompleksowe: kationowe, anionowe, kationowo - anionowe i obojętne. Przedstawione poniżej przykłady związków należą do kompleksów **jednordzeniowych** ponieważ posiadają jedno centrum koordynacji (Tabela 1).

JEDNORDZENIOWE	
KATIONOWE	ANIONOWE
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ kation diaminasrebra (I)	$[\text{CuCl}_4]^{2-}$ anion tetrachloromiedzianowy (II)
$[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ kation tetraakwaplatyny (II)	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ anion tetrahydroksocynkanowy
$[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ kation pentaakwahydroksoglinu	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ anion heksacyjnanożelazianowy (III)
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ kation heksaaminaniklu (II)	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ anion heksacyjanożelazianowy (II)
KATIONOWO - ANIONOWE	OBOJĘTNE
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ heksacyjanożelazian (II) heksaaminaniklu (II)	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ pentakarbonylnikiel (0)
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{HgI}_4]$ tetrajodortęcian (II) tetraakwakobaltu (II)	$[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ dibenzenchrom (0) lub bis(benzo)chrom (0)
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{Zn}(\text{OH})_4]$ tetrahydroksocynkan tetraaminamiedzi (II)	$[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$ triaminatri(nitrito-N)kobalt (III) lub triaminatriazotynokobalt (III)

Tabela 1: Podział jednordzeniowych jonów i związków kompleksowych.

Kompleksy, które posiadają dwa lub więcej rdzeni noszą nazwę kompleksów **wielordzeniowych** np. $[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}(\text{OH})\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_5]$ chlorek μ -hydrokso-bis[pentaaminachromu (III)].

W procesie powstawania wiązania koordynacyjnego ligandy pełnią rolę donora par elektronowych, a jony metali stają się akceptorami. Ze względu na fakt, iż kationy metali posiadają wolne orbitale **s** i **p**, a kationy metali przejściowych mają nie w pełni zajęte orbitale **d**, powstawanie związków kompleksowych w tej sytuacji jest sprzyjające. **Kompleksy łatwiej tworzą małe jony, o dużym ładunku i pustych orbitalach.** Metale znajdujące się w I i II grupie układu okresowego (litowce i berylłowce) mające duże jony, nie wykazują zdolności małej objętości atomowej oraz udziału orbitali **d** w wiązaniach. Trwałość kompleksów ligandu z dwuwartościowymi metalami wzrasta zgodnie z Szeregiem Irvinga Williamsa :



W powyższym szeregu zmniejsza się promień jonu i rośnie siła wiązania metal-ligand, dzięki czemu trwałość związków kompleksowych wzrasta w prawą stronę (największą trwałość osiągają kompleksy miedzi Cu^{2+}).

Nomenklatura związków kompleksowych

Zgodnie z obowiązującymi zaleceniami IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) w celu podania pełnej nazwy związku kompleksowego:

- W pierwszej kolejności wymienia się w porządku alfabetycznym nazwy ligandów (Tabela 2), a następnie podaje się nazwę jonu lub atomu centralnego. Zapisując wzór sumaryczny jonu kompleksowego zachowuje się odwrotną kolejność, zgodną ze schematem:

[jon/atom centralny, ligand anionowy, ligand obojętny]

Wzór	Nazwa	Wzór	Nazwa
Ligandy anionowe			
OH^-	hydrokso-	CN^-	cyjano-
I^-	jodo-	SCN^-	tiocyjaniano-
Br^-	bromo-	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	tiosiarczano-
Cl^-	chloro-	NO_2^-	azotyno-
F^-	fluoro-	NO_3^-	azotano-
O^{2-}	okso-	O_2^{2-}	nadtleno-
Ligandy obojętne			
NH_3	amina-	CO	karbonylo-
H_2O	akwa-	NO	nitrozylo-

Tabela 2: Nazwy wybranych ligandów.

- Liczbę ligandów określa się za pomocą greckich przedrostków: **mono-, di-, tri-, tetra-, penta-, hekso-, hepta-** itd., np. **heksacyjanożelazian** (II) potasu; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. W przypadku kompleksów o bardziej skomplikowanej budowie używa się przedrostków zwielokrotniających: **bis-, tris-, tetrakis-** itd., np. **bis**(tetrahydroksoglinian) magnezu; $\text{Mg}[\text{Al}(\text{OH})_4]_2$.

UWAGA: Przy ustalaniu kolejności alfabetycznej ligandów nie uwzględnia się przedrostków liczbowych określających liczbę danego rodzaju ligandów !!!

- c.) Stopień utlenienia jonu lub atomu centralnego zapisuje się cyfrą rzymską (za wyjątkiem zera) umieszczoną w okrągłym nawiasie za nazwą jonu centralnego np. heksahydroksochromian (III) sodu; $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$.
- d.) W przypadku kompleksów anionowych do nazwy jonu centralnego dodaje się końcówkę **-an** lub **-ian** np. pentacyjanonitrozylżelazian (II) potasu; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$.
- e.) W przypadku kompleksów kationowych nazwę jonu centralnego wymienia się w drugim przypadku liczby pojedynczej np. chlorek diaminasrebra (I); $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$.
- f.) W przypadku kompleksów obojętnych nazwa atomu centralnego pozostaje w niezmienionej formie np. pentakarbonylżelazo (0); $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$.

l.p.	Wzór związku	Nazwa związku lub jonu kompleksowego		
1	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	heksacyjanożelazian (III) potasu	heksacyjanożelazian (3-) potasu	heksacyjanożelazian tripotasu
2	$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$	tetrajodortęcian (II) potasu	tetrajodortęcian (2-) potasu	tetrajodortęcian dipotasu
3	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3]$	chlorek heksaakwachromu (III)	chlorek heksaakwachromu (3+)	trichlorek heksaakwachromu
4	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$	siarczan heksaaminaniklu (II)	siarczan (VI) heksaaminaniklu (2+)	-
5	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$	azotan heksaakwakobaltu (II)	azotan (V) heksaakwakobaltu (2+)	Diazotan heksaakwakobaltu
6	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	jon tetraaminamiedzi (II)	jon tetraaminamiedzi (2+)	tetraaminamiedź (II)
7	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	jon tetrahydroksocynkanowy	jon tetrahydroksocynkanowy (2-)	tetrahydroksocynkan
8	$[\text{Ag}(\text{CN})_4]^{3-}$	jon tetracyjanosrebrzanowy (I)	jon tetracyjanosrebrzanowy (3-)	Tetracyjanosrebrzan (I)
9	$[\text{Pt}(\text{Cl})_6]^{2-}$	jon heksachloroplatynianowy (IV)	jon heksachloroplatynianowy (2-)	Heksachloroplatynian (IV)

Tabela 3: Przykłady nazewnictwa wybranych związków kompleksowych oraz ich jonów

Liczba koordynacyjna, a przestrzenne rozmieszczenie ligandów w kompleksie

Rolę liganda mogą pełnić zarówno cząsteczki obojętne (np. H_2O , NH_3 , CO), jak i aniony (np. Cl^- , F^- , NO_2^-), ponieważ posiadają w swojej strukturze przynajmniej jeden atom dysponujący wolną parą elektronową. Dzięki temu ligandy znajdują się w bezpośrednim otoczeniu atomu centralnego i łączą się z nim za pomocą jednego lub kilku wiązań koordynacyjnych. Liczba przyłączonych par elektronowych nazywana jest **liczbą koordynacyjną** (LK) i zwykle odpowiada liczbie przyłączonych ligandów. Wielkość liczby koordynacyjnej nie jest cechą charakterystyczną dla danego jonu centralnego i zależy między innymi od rodzaju przyłączonych do rdzenia ligandów. Liczba koordynacyjna decyduje o określonej strukturze przestrzennej kompleksu (Tabela 4) i najczęściej przyjmuje wartości liczb parzystych od 2 do 8.

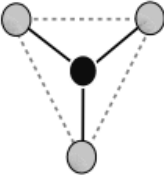
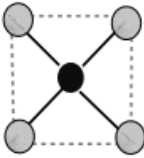
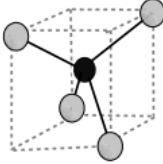
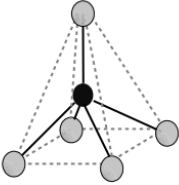
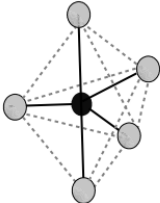
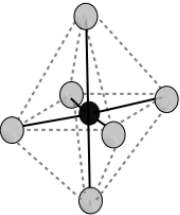
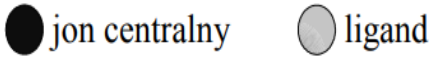
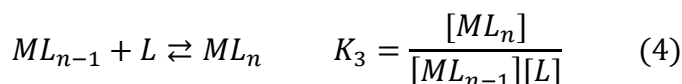
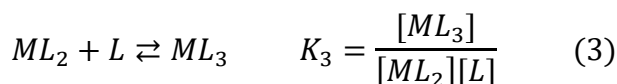
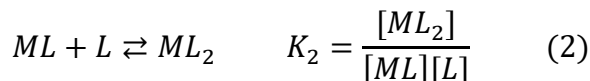
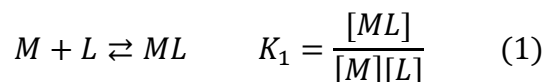
Liczba koordynacyjna (LK)	Przestrzenne rozmieszczenie ligandów w kompleksach	Przykłady
2	 Struktura liniowa	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ $[\text{AuCl}_2]^-$
3	 Trójkąt (struktura płaska)	$[\text{HgI}_3]^-$ $[\text{SnCl}_3]^-$
4	 Kwadrat (struktura płaska)  Czworoscian foremny (tetraedr)	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{FeCl}_4]^-$ $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$
5	 Piramida tetragonalna  Bipiramida trygonalna	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
6	 Osmioscian foremny (oktaedr)	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $[\text{FeF}_6]^{3-}$
		

Tabela 4: Struktury przestrzenne wybranych jonów kompleksowych.

Otrzymywanie związków kompleksowych i ich trwałość w roztworach wodnych

Reakcje tworzenia związków kompleksowych zachodzą w roztworach wodnych, gdzie początkowo kationy metali np. Fe^{3+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} występują w postaci uwodnionej tzw. **akwakompleksów**: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Reakcja tworzenia związków koordynacyjnych polega na wymianie cząsteczek wody zlokalizowanych w sferze koordynacyjnej jonu lub atomu centralnego na inne ligandy wprowadzone do roztworu.

Miarą trwałości związków kompleksowych jest stała równowagi reakcji ich tworzenia tzw. **stała trwałości kompleksu**. W większości przypadków proces tworzenia związków kompleksowych zachodzi etapami, co przedstawiają poniższe równania reakcji chemicznych:



gdzie **M** oznacza jon lub atom centralny, a **L** oznacza ligand.

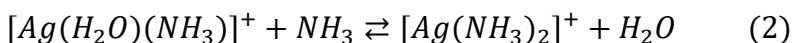
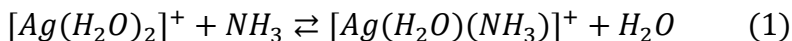
Każdy etap tworzenia związku kompleksowego można opisać poprzez podanie kolejnych tzw. **stopniowych stałych trwałości kompleksu**, odpowiednio: K_1 , K_2 , K_3 , ..., K_n . Znając wartości stopniowych stałych trwałości kompleksu można wyznaczyć ogólną tj. **skumulowaną stałą trwałości kompleksu**, oznaczaną symbolem β , która jest równa iloczynowi poszczególnych stopniowych stałych trwałości kompleksu:

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \dots \cdot K_n \quad (5)$$

W przypadku sumarycznej reakcji tworzenia kompleksu $M + nL \rightleftharpoons ML_n$ ogólna stała trwałości kompleksu może być również określona wzorem:

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n}$$

Powstawanie kompleksu przebiega stopniowo:

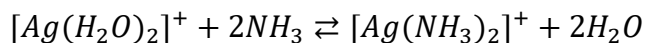


Dla powyższych równań możemy napisać kolejne stałe równowagi (stałe trwałości): K_1 oraz K_2 . Stężenie wody ($\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}$) pomijamy, ponieważ w roztworach rozcieńczonych można uznać za stałe.

$$K_1 = \frac{c_{[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)]^+}}{c_{[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2]^+} \cdot c_{\text{NH}_3}}$$

$$K_2 = \frac{c_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}}{c_{[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)]^+} \cdot c_{\text{NH}_3}}$$

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



Następnie obliczamy skumulowaną stałą trwałości:

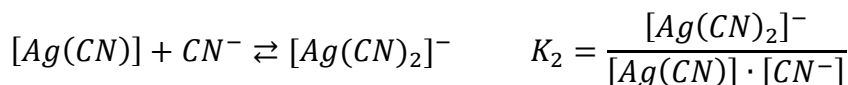
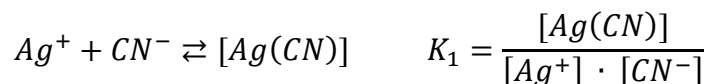
$$\beta_n = K_1 \cdot K_2$$

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

$$\beta_{[Ag(NH_3)_2]^+} = 1,6 \cdot 10^7 \frac{L^2}{mol^2}$$

Na podstawie wartości skumulowanych stałych trwałości związków kompleksowych wybranego metalu z różnymi ligandami, można wskazać, który z kompleksów jest trwalszym związkiem.

Podobnie jak dla jonu diaminasrebra (I) zachodzi kompleksowanie jonów srebra (I) za pomocą jonów cyjanekowych:



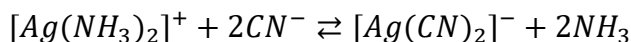
Stała trwałości jonu dicyjanosrebrzanowego (I) wynosi:

$$\beta_{[Ag(CN)_2]^-} = K_1 \cdot K_2 \approx 3,0 \cdot 10^{20}$$

Na podstawie powyższych danych można stwierdzić, iż:

$$\beta_{[Ag(CN)_2]^-} \gg \beta_{[Ag(NH_3)_2]^+}$$

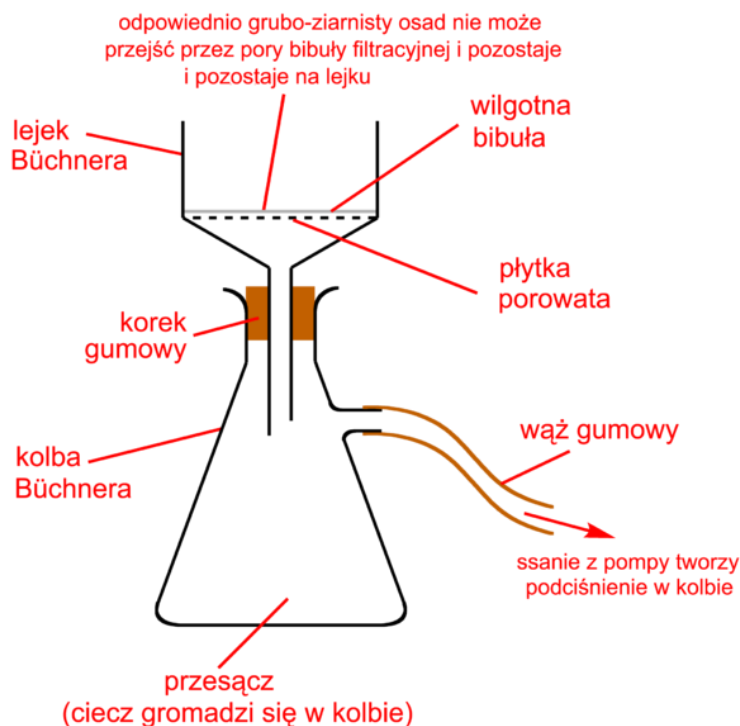
co oznacza, że jon $[Ag(CN)_2]^-$ – charakteryzuje się większą trwałością niż jon $[Ag(NH_3)_2]^+$. Dlatego, po dodaniu roztworu zawierającego jony CN^- do roztworu jonów $[Ag(NH_3)_2]^+$ następuje proces wymiany ligandów w sferze koordynacyjnej kationu srebra (I). W efekcie powstaje jon $[Ag(CN)_2]^-$ zgodnie z równaniem:



Trwałość związków kompleksowych zależy zarówno od czynników wewnętrznych tj. rodzaju i budowy jonu lub atomu centralnego oraz ligandów, jak również jest uzależniona od czynników zewnętrznych np. temperatury i ciśnienia.

Sączenie pod zmniejszonym ciśnieniem

Sączenie pod zmniejszonym ciśnieniem jest najczęściej stosowanym sposobem oddzielania osadu od cieczy w laboratorium chemicznym. Metoda ta zapewnia skuteczne i szybkie oddzielenie składników zawiesiny wskutek dużej różnicy ciśnień nad i pod przegrodą filtracyjną. Urządzenie do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem składa się z części filtrującej oraz odbieralnika, do którego jest doprowadzony przewód niskiego ciśnienia połączony z pompką wodną, olejową lub przewodem próżni (Rysunek 2). Część filtrującą stanowią lejki sitowe, Büchnera z założonym krążkiem bibuły filtracyjnej lub Schotta. Lejki łączy się z kolbką ssawkową za pomocą korków gumowych lub kołnierzy. Można też stosować lejki i kolby ze szlifem.



Rysunek 2: Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem.

Sączek zakładany na lejek powinien mieć średnicę trochę mniejszą od średnicy dna lejka, ale zakrywającą wszystkie otworki dna. W przypadku, gdy sączek jest większy, to na ścianach lejka tworzą się zagięcia, którymi płynnie na sito lejka sączona mieszanina, powodując przedostawanie się osadu do przesączu. Rozmiar lejka powinien być tak dobrany, aby osad wypełniał go przynajmniej w 1/3 pojemności. Sączenie należy prowadzić przy niezbyt wysokiej próżni, gdyż silne ssanie wbija osad w pory bibuły i utrudnia sączenie. Lejek Büchnera (z otworami) lub Schotta (ze spiekem szklanym) osadza się szczelnie w kołnierzu nałożonym na szyjkę grubościenną kolby ssawkowej z bocznym tubusem, który łączy się węzłem gumowym z urządzeniem wytwarzającym podciśnienie (nazywanym umownie próżnią), takim jak pompka wodna, pompa membranowa czy centralna instalacja próżniowa. W czasie sączenia kolba ssawkowa zawsze musi być umieszczona w łapie. Po odsączeniu osad na sączku przemywa się odpowiednim rozpuszczalnikiem i starannie odsysa ciecz, aż z nóżki lejka przestaną już spływać krople. Można to przyspieszyć np. przez dociśnięcie osadu szklanym korkiem. Podsuszony osad wyjmuje się ostrożnie z lejka na czysty kawałek bibuły i suszy.

Podczas sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem należy przestrzegać kilku istotnych zasad:

- Zestaw do sączenia należy tak zmontować, aby był szczelny. Szczególną uwagę trzeba zwrócić na łączenie lejka z kolbą ssawkową.
- Sączek musi mieć odpowiedni rozmiar. Z bibuły filtracyjnej należy wyciąć sączek o średnicy nieco mniejszej niż średnica lejka. Bezpośrednio przed sączeniem należy zwilżyć go rozpuszczalnikiem i przyssać do dna lejka przez włączenie próżni.
- Nie należy włączać całego zakresu próżni na początku sączenia.
- Zawiesinę należy wlewać na środek sączka z taką szybkością, aby był on zawsze pokryty warstwą cieczy.
- Pod koniec sączenia dobrze jest odcisnąć osad, używając do tego celu korka szklanego.
- Zestaw do sączenia należy zdemontować w następującej kolejności:
 - wyłączenie próżni,
 - zdjęcie węża z kolby ssawkowej,
 - zdjęcie lejka po wyrównaniu ciśnienia z ciśnieniem atmosferycznym,
 - odwrócenie lejka nóżką do góry i wytrząśnięcie osadu z sączkiem na bibułę filtracyjną bądź szkiełko zegarkowe.

Przebieg ćwiczenia

1. Otrzymywanie związków kompleksowych

Celem pierwszego ćwiczenia jest poznanie metody otrzymywania barwnego związku kompleksowego, porównanie barwy kompleksu z substratami reakcji oraz napisanie równania reakcji otrzymania kompleksu. Podczas wykonywania doświadczenia istotnym elementem jest zapoznanie z techniką sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem.

UWAGA! Poniższe ćwiczenie wykonywane jest w grupach ośmioosobowych!

Odczynniki, sprzęt, aparatura

- ✓ Zlewka
- ✓ Siarczan miedzi (II) pięciowodny ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
- ✓ Roztwór 25% amoniaku ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- ✓ Alkohol etylowy ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
- ✓ Waga
- ✓ Szpatułka-łyżeczka
- ✓ Szkiełko zegarkowe
- ✓ Kolba ssawkowa
- ✓ Lejek Büchnera
- ✓ Bibuła filtracyjna
- ✓ Cylinder miarowy

Wykonanie doświadczenia

- Na wadze technicznej odważyć 2g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- Przenieść do zlewki i rozpuścić w 7 mL wodnego roztworu amoniaku na łaźni wodnej (**Uwaga! Należy pracować pod wyciągiem!!!**). Po rozpuszczeniu soli ochłodzić roztwór, a następnie dodać 7 mL alkoholu etylowego, delikatnie mieszając. Mieszaninę pozostawić na 15 minut.
- W tym czasie przygotować zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem - instrukcja wykonania sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem została szczegółowo opisana w części teoretycznej instrukcji.
- Po upływie 15 minut przesączyć otrzymany związek na lejku Büchnera. Odsączony związek należy przemyć etanolem, a następnie przenieść na szkiełko zegarkowe.
- Na podstawie wykonanego ćwiczenia uzupełnić poniższe wnioski:
 - Napisać równanie reakcji oraz nazwać produkty reakcji.
 - Porównać barwę otrzymanego związku kompleksowego z solą bezwodną siarczanu miedzi (II) oraz siarczanem miedzi (II) pięciowodnym.

2. Ligandy jednokoordynacyjne

a. Woda jako ligand – akwakompleksy – doświadczenie I

Celem doświadczenia jest otrzymanie kompleksów zawierających wodę, jako ligand oraz obserwacja zmiany zabarwienia hydratów, soli bezwodnej i akwakompleksu. Hydraty to sole uwodnione, czyli sole zawierające wbudowane w sieć krystaliczną cząsteczki wody. Woda, związana w hydratách nosi nazwę wody krystalizacyjnej. Barwa soli bezwodnej różni się od barwy hydratu. Hydraty są wrażliwe na podwyższenie temperatury. W wyniku ogrzewania dochodzi do utraty wody z sieci krystalicznej. Skutkuje to przejściem hydratu do formy mniej uwodnionej lub do formy soli bezwodnej. Bardzo często przemianie hydratu w bezwodną sól towarzyszy zmiana barwy, dlatego sole tego samego kationu charakteryzują się inną barwą.

Podobna sytuacja zachodzi w akwakompleksach, ponieważ cząsteczki wody pełnią rolę liganda przyłączonego do atomu centralnego.

Odczynniki, sprzęt, aparatura

- ✓ Probówka (3 sztuki)
- ✓ Stały siarczan miedzi (II) pięciowodny ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
- ✓ Stały siarczan niklu (II) siedmiowodny ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
- ✓ Stały siarczan kobaltu (II) siedmiowodny ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
- ✓ Woda destylowana
- ✓ Palnik gazowy
- ✓ Szpatułko-łyżeczka
- ✓ Cylinder miarowy

Wykonanie doświadczenia

- Do trzech ponumerowanych, suchych probówek wirówkowych wsypać niewielką ilość następujących soli: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
- Ogrzewać ostrożnie probówki w płomieniu palnika, trzymając wylot probówki skierowany ku dołowi. Obserwować zachodzące zmiany oraz zanotować barwy otrzymanych soli bezwodnych.
- Po ostygnięciu probówek do każdej dodać 2 mL wody i wymieszać. Ponownie zanotować otrzymanych akwakompleksów.
- Przerysować Tabelę 5 do zeszytu laboratoryjnego i wpisać wzory sumaryczne stałych soli oraz ich barwy, jak również barwy akwakompleksów.
- W zeszycie laboratoryjnym zanotować wykonywane czynności, obserwacje i równania reakcji zachodzących w czasie rozpuszczania bezwodnych soli w wodzie oraz otrzymywania akwakompleksów, przyjmując, że liczba koordynacyjna jonów centralnych wynosi 6.
- Napisać wnioski z przeprowadzonego ćwiczenia, mając na uwadze zmianę zabarwienia soli oraz akwakompleksów tego samego jonu.

Nr	Wzór sumaryczny hydratu	Barwa soli bezwodnej	Barwa akwakompleksu
1.			
2.			
3.			

Tabela 5: Zmiany barwy suchych soli po ogrzewaniu

b. Woda jako ligand – akwakompleksy – doświadczenie II

Celem ćwiczenia jest zaobserwowanie zmiany barwy roztworu akwakompleksu zawierającego ten sam jon centralny, ale różną liczbę cząsteczek wody, pełniących rolę ligandów. W wyniku podwyższonej temperatury zachodzi częściowa dehydratacja jonu kompleksowego, co skutkuje zmianą zabarwienia. Zjawisko to związane jest ze zmianą struktury przestrzennej jonów kompleksowych.

Odczynniki, sprzęt, aparatura

- ✓ Roztwór 0,1mol/L chlorku kobaltu (II) (CoCl_2)
- ✓ Bagietka
- ✓ Bibuła filtracyjna
- ✓ Nożyczki
- ✓ Palnik gazowy
- ✓ Łaźnia wodna

Wykonanie doświadczenia

- Cienką bagietką zwilżoną 0,1 mol/L roztworem chlorku kobaltu (II) napisać dowolny znak na bibule filtracyjnej.
- Bibulę pozostawić, aż do wyschnięcia, a następnie podgrzać nad płomieniem palnika. Zapisać wykonywane czynności i obserwacje w zeszycie laboratoryjnym.
- Bibulę umieścić w parze generowanej przez łaźnię wodną i zapisać obserwacje w zeszycie laboratoryjnym.
- Po wykonaniu ćwiczenia odpowiedzieć na poniższe pytania:
 - Kiedy napis wykonany na bibule jest widoczny, a kiedy niewidoczny?
 - Jaka jest zasada działania tzw. atramentu sympatycznego zawierającego chlorek kobaltu (II)? Przyjąć, że jony kompleksowe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (**struktura oktaedru**) mają zabarwienie różowe, a jony $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ (**tetraedr**) są niebieskie.

c. Anion wodorotlenowy jako ligand

Celem ćwiczenia jest zapoznanie z reakcją kompleksowania oraz przeprowadzenie reakcji otrzymywania hydroksokompleksów. Dodanie niewielkiej ilości mocnej zasady do roztworu soli powoduje strącanie barwnego osadu. Dodając w nadmiarze mocnej zasady niektóre z osadów wodorotlenków ulegają kompleksowaniu w wyniku czego powstaje roztwór hydroksokompleksu. Jony hydroksokompleksów zawierających jony metali o właściwościach amfoterycznych ulegają reakcji zarówno z zasadą, jak i kwasem. Jony metali o charakterze zasadowym będą reagowały tylko z kwasem, w wyniku czego powstają jony akwakompleksów o barwach podobnych do kolorów roztworów soli wyjściowych związków. Reakcje tworzenia hydroksokompleksów są odwracalne i w obecności jonów H_3O^+ następuje protonowanie jonów OH^- prowadząca w kwaśnym roztworze do odtworzenia akwakompleksu.

Odczynniki, sprzęt, aparatura

- ✓ Probówka (5 sztuk)
- ✓ Roztwór 0,5 mol/L azotanu kobaltu (II) (☉ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$)
- ✓ Roztwór 0,5 mol/L azotanu niklu (II) (☉ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$)
- ✓ Roztwór 0,5 mol/L chlorku chromu (III) (CrCl_3)
- ✓ Roztwór 0,5 mol/L siarczanu glinu ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)
- ✓ Roztwór 0,5 mol/L azotanu cynku ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)
- ✓ Roztwór 2 mol/L oraz 6 mol/L wodorotlenku sodu (☉ NaOH)
- ✓ Roztwór 2 mol/L oraz 6 mol/L kwasu azotowego (☉ HNO_3)
- ✓ Pipety plastikowe

Wykonanie doświadczenia

- Do 5 probówek oznaczonych symbolami metali: Ni, Co, Zn, Al, Cr należy wlać po 5 kropli 0,5 mol/L roztworów soli: niklu (II), kobaltu (II), cynku, glinu i chromu (III).
- Do każdej z probówek dodawać kroplami 2 mol/L roztwór wodorotlenku sodu, aż do wytrącenia się osadu. Odwirować osad i zdekantować (zlać) ciecz z nad osadu.
- Do osadu dodać kroplami roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu 6 mol/L. Zaobserwować, które z osadów uległy rozpuszczeniu po dodaniu NaOH . Probówki z osadami, które nie uległy rozpuszczeniu zostawić, będą wykorzystane w dalszej części ćwiczenia.
- Do probówek, w których osad uległ rozpuszczeniu dodać rozcieńczony 2 mol/L kwas azotowy, do momentu wytrącenia osadu.
- Do wszystkich (pięciu) probówek dodawać kroplami 6 mol/L kwas azotowy, aż do rozpuszczenia osadu.
- Tabelę 6 przerysować do zeszytu laboratoryjnego i wpisać wzory oraz zabarwienia powstających kolejno związków przyjmując, że liczba koordynacyjna hydroksokompleksów wynosi 4. W przypadku osadów należy dodać znak (↓).

- W zeszycie laboratoryjnym zanotować wykonywane czynności, obserwacje oraz napisać jonowo równania reakcji zachodzących po dodaniu do roztworów:
 - Małej ilości zasady sodowej
 - Nadmiaru zasady sodowej
 - Małej ilości kwasu azotowego
 - Nadmiaru kwasu azotowego
- Podsumowując ćwiczenie należy odpowiedzieć na pytanie: Które z badanych jonów metali tworzą jony hydroksokompleksowe? Podać nazwy poznanych hydroksokompleksów. Które z badanych jonów metali wykazują właściwości amfoteryczne?

Roztwór Barwa	NaOH		HNO ₃	
	a) mała ilość	b) nadmiar	c) mała ilość	d) nadmiar
Ni(NO ₃) ₂				
Co(NO ₃) ₂				
Zn(NO ₃) ₂				
Al ₂ (SO ₄) ₃				
CrCl ₃				

Tabela 6: Wytrącanie się osadów i ich rozpuszczanie w nadmiarze odczynnika

d. Amoniak jako ligand

Celem ćwiczenia jest otrzymanie aminakompleksów pod wpływem stężonego roztworu amoniaku, których liczba koordynacyjna wynosi 6 oraz 4 (tylko dla Cu(II)). Podobnie jak w przypadku hydroksokompleksów, tworzenie aminakompleksów ze względu na zasadowy charakter wodnego roztworu NH₃ najczęściej zachodzi z przejściowym strąceniem osadu wodorotlenku.

Odczynniki, sprzęt, aparatura

- ✓ Probówka (4 sztuki)
- ✓ Roztwory azotanu miedzi (II) (Ⓔ Cu(NO₃)₂)
- ✓ Roztwór azotanu niklu (II) (Ⓔ Ni(NO₃)₂)
- ✓ Roztwór azotanu cynku (Ⓔ Zn(NO₃)₂)
- ✓ Roztwór siarczanu glinu (Al₂(SO₄)₃)
- ✓ Roztwór 2 mol/L amoniaku (Ⓔ NH₃·H₂O)
- ✓ Roztwór 2 mol/L oraz 6 mol/L kwasu azotowego (Ⓔ HNO₃)
- ✓ Papierki wskaźnikowe
- ✓ Cylinder miarowy, pipeta automatyczna

Wykonanie doświadczenia

- Do 4 kolejnych probówek wlać po ok. 0,5 mL roztworów soli metali: Cu(II), Ni(II), Zn i Al.
- Do każdej probówki dodać kroplami 2 mol/L NH₃·H₂O, aż do uzyskania odczynu słabo zasadowego. Zanotować obserwacje i dalej dodawać kroplami stężony roztwór amoniaku (ok. 1 – 2 mL). Zaobserwować, które z osadów uległy rozpuszczeniu po dodaniu nadmiaru odczynnika.
- Do probówek, w których osad uległ rozpuszczeniu, dodać najpierw 2 mol/L roztwór HNO₃, aż do wytrącenia osadu, a potem 6 mol/L kwas azotowy, aż do jego rozpuszczenia.

- Przerysować do zeszytu laboratoryjnego Tabelę 7 i wpisać wzory sumaryczne oraz zabarwienia otrzymanych związków. Należy zaznaczyć (↓) jeśli wytrącił się osad.
- W zeszycie laboratoryjnym zanotować wykonywane czynności, obserwacje oraz napisać jonowo równania reakcji zachodzących po dodaniu do roztworów:
 - Małej ilości roztworu amoniaku
 - Nadmiaru roztworu amoniaku
 - Nadmiaru kwasu azotowego
- Odpowiedzieć na pytania:
 - Które z badanych jonów metali tworzą w tych warunkach aminakompleksy?
 - Które z badanych kationów tworzą trwałe kompleksy zarówno z amoniakiem jak i jonami OH^- ? (patrz ćwiczenie c.)
- Podać nazwy poznanych aminakompleksów.

UWAGA! Liczba koordynacji w aminakompleksie Cu(II) wynosi 4, a w pozostałych 6.

Roztwór Barwa	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		HNO_3
	a) mała ilość	b) nadmiar	c) nadmiar
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$			
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$			
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$			
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$			

Tabela 7: Wytrącanie się osadów i ich rozpuszczanie w nadmiarze odczynnika

3. Trwałość związków kompleksowych – Porównanie trwałości kompleksów Fe (III) z wybranymi ligandami

Celem ćwiczenia jest otrzymanie kompleksów jonów żelaza (III) z wybranymi ligandami: H_2O , F^- , NCS^- . Otrzymane związki charakteryzują się różnymi barwami w zależności od odczynnika kompleksującego.

Odczynniki, sprzęt, aparatura

- ✓ Probówka (1 sztuka)
- ✓ Roztwór 0,5 mol/L chlorku żelaza (III) (FeCl_3)
- ✓ Roztwór 2 mol/L tiocyjanianu potasu (Ⓢ KSCN)
- ✓ Roztwór 2 mol/L fluorku potasu (Ⓢ KF) lub fluorku amonu (NH_4F)
- ✓ Pipeta plastikowa

Wykonanie doświadczenia

- Do 5 kropli 0,5 mol/L roztworu FeCl_3 dodać 1 kroplę 2 mol/L roztworu KSCN, wymieszać, a następnie dodać 10 kropli 2 mol/L roztworu KF lub NH_4F .
- W zeszycie laboratoryjnym napisać wykonywane czynności i obserwacje, należy zwrócić szczególną uwagę na zmiany barwy roztworów podczas dodawania kolejnych odczynników oraz odpowiedzieć na pytanie jaka jest barwa roztworu FeCl_3 po dodaniu tiocyjanianu potasu, a jaka po dodaniu fluorku potasu?
- Napisać równania zachodzących kolejno reakcji w formie cząsteczkowej i jonowej, przyjmując, że liczba koordynacyjna żelaza w kompleksach wynosi 6.
- Podać nazwy związków kompleksowych otrzymanych w wyniku przeprowadzonych reakcji.
- Uszeregować następujące ligandy: H_2O , F^- , NCS^- według wzrastających tendencji do tworzenia kompleksów z jodem Fe^{3+} .

4. Otrzymywanie kompleksów kationowych i anionowych

Celem ćwiczenia jest otrzymanie jonów kompleksowych kationowych i anionowych w wyniku dodania nadmiaru odczynnika kompleksującego.

Odczynniki, sprzęt, aparatura

- ✓ Probówka (2 sztuki)
- ✓ Roztwór azotanu bizmutu (III) ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$)
- ✓ Roztwór azotanu srebra (I) (AgNO_3)
- ✓ Roztwór jodku potasu (KI)
- ✓ Roztwór chlorku sodu (NaCl)
- ✓ Roztwór wodny amoniaku ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- ✓ Pipety plastikowe

Wykonanie doświadczenia

W Tabeli 4 przedstawiono roztwory zawierające jony Bi^{3+} oraz Ag^+ oraz odpowiednie odczynniki strącające i kompleksujące.

- Do dwóch probówek wirówkowych dodać odpowiednio po 5 kropli roztworu odpowiedniej soli, a następnie powoli kropkami odczynnik strącający, aż do pojawienia się osadu.
- Osad odwirować, następnie dodać w nadmiarze odczynnik kompleksujący, aż do rozpuszczenia osadu.
- Przerysować tabelę 8 do zeszytu laboratoryjnego, napisać wykonywane czynności i obserwacje, zanotować wzory sumaryczne oraz barwy otrzymanych osadów, jak również jonów kompleksowych.
- Zapisać w formie jonowej równania zachodzących reakcji.
- Napisać równania całkowitej dysocjacji otrzymanych jonów kompleksowych.

Badany roztwór	Odczynnik wytrącający	Wzór i barwa osadu	Odczynnik kompleksujący	Wzór i barwa jonu kompleksowego	LK
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	KI		KI		4
AgNO_3	NaCl		$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		2

Tabela 8: Odpowiednie odczynniki strącające i kompleksujące.

5. Rozkład związków kompleksowych - Rozcieńczanie roztworu związku kompleksowego

Celem ćwiczenia jest sprawdzenie, czy związki posiadające wspólny jon będą ulegały strącaniu po dodaniu odczynnika strącającego, a następnie kompleksowaniu po dodaniu odczynnika kompleksującego. W doświadczeniu istotne jest zaobserwowanie zmiany zabarwienia roztworu i osadu oraz sprawdzenie rozpuszczalności związku kompleksowego w nadmiarze odczynnika kompleksującego.

Odczynniki, sprzęt, aparatura

- ✓ Probówka (2 sztuki)
- ✓ Roztwór chlorku kobaltu (II) (CoCl_2)
- ✓ Roztwór chlorku rtęci (II) (HgCl_2)
- ✓ Roztwór jodku potasu (KI)
- ✓ Woda destylowana
- ✓ Pipety plastikowe

Wykonanie doświadczenia

- Do dwóch probówek odpowiednio oznaczonych należy wlać po 10 kropli roztworów: do pierwszej - CoCl_2 i do drugiej - HgCl_2 .
- Następnie dodawać po kropli roztwór KI obserwując jak zmienia się barwa oraz czy wytrąca się osad. W przypadku wytrącenia osadu dodać jeszcze nadmiar roztworu KI do całkowitego rozpuszczenia się osadu.
- Otrzymany klarowny roztwór rozcieńczyć kilkukrotnie wodą destylowaną obserwując czy nastąpi ponownie wytrącanie się osadu (użyć dużego nadmiaru wody destylowanej).
- W zeszycie laboratoryjnym zanotować wykonywane czynności i obserwacje, zwracając szczególnie uwagę na zmianę zabarwienia roztworów.

6. Ligandy wielokoordynacyjne. Chelaty. Otrzymywanie kompleksów chelatowych jonów Ni (II) oraz Cu (II)

Celem ćwiczenia jest otrzymanie barwnych kompleksów chelatowych, zawierających ligandy dwukleszczowe. Ligandy o odpowiedniej budowie mogą dostarczać dwa lub więcej atomów skoordynowanych do atomu centralnego. Ligandy takie nazywamy ligandami chelatowymi lub kleszczowymi. Przykładami ligandów dwukleszczowych, czyli wiążących się z jodem centralnym przez dwa atomy donorowe, są **dimetyloglioksym** (H_2dmg), 2-etylenodiamina (en), jon szczawianowy, które z jonami Ni^{2+} oraz Cu^{2+} tworzą obojętne kompleksy $[\text{Ni}(\text{Hdmg})_2]$ i $[\text{Cu}(\text{Hdmg})_2]$.

UWAGA! Ze względu na dużą czułość reakcji należy przygotować 10-krotnie rozcieńczony roztwór azotanu niklu (II) i azotanu miedzi (II).

Odczynniki, sprzęt, aparatura

- ✓ Probówka (2 sztuki)
- ✓ Roztwór azotanu niklu (II) (☹ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$)
- ✓ Roztwór azotanu miedzi (II) (☹ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)
- ✓ Roztwór 1% alkoholowy dimetyloglioksymu (☹ H_2dmg)
- ✓ Roztwór amoniaku (rozcieńczony) (☹ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- ✓ Papierki wskaźnikowe
- ✓ Pipety plastikowe

Wykonanie doświadczenia

- Do dwóch probówek wlać po 10 kropli roztworów soli: do pierwszej – azotanu niklu (II) i do drugiej – azotanu miedzi (II), a następnie dodać odczynnik kompleksujący: kilka kropli 1% roztworu alkoholowego dimetyloglioksymu.
- Do probówki zawierającej sól miedzi (II) dodać kroplami rozcieńczony roztwór amoniaku, aż do uzyskania odczynu zasadowego. Sprawdzić rozpuszczalność otrzymanych kompleksów w wodzie.
- Przerysować Tabelę 9 do zeszytu laboratoryjnego, napisać wykonywane czynności i obserwacje oraz barwy otrzymanych kompleksów chelatowych.

Badany jon	Barwa kompleksu	Rozpuszczalność kompleksu w H_2O
Ni(II)		
Cu(II)		

Tabela 9: Barwy i rozpuszczalność otrzymanych kompleksów chelatowych

7. Sole podwójne – Odróżnianie soli podwójnej od związku kompleksowego na przykładzie związków zawierających jony Fe (II)

Celem ćwiczenia jest wykrycie jonów (Fe^{2+} , SO_4^{2-} , NH_4^+) wchodzących w skład soli podwójnej – soli Mohra oraz porównanie związku kompleksowego z solą podwójną. Kompleksy nie ulegają reakcji takiej, jak sól podwójna ponieważ jon metalu wchodzący w skład obu związków stanowi część jonu kompleksowego, który jest bardzo trwały. Sole podwójne ulegają dysocjacji elektrolitycznej rozpadając się na jony proste, a związki kompleksowe na jony proste i złożone.

Odczynniki, sprzęt, aparatura

- ✓ Probówka (3 sztuki)
- ✓ Roztwór siarczanu amonu żelaza (II) ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$)
- ✓ Roztwór tioacetamidu (Ⓢ CH_3CSNH_2 , amidu kwasu tiooctowego, AKT)
- ✓ Roztwór amoniaku (Ⓢ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- ✓ Roztwór chlorku baru (Ⓢ BaCl_2)
- ✓ Roztwór wodorotlenku sodu (Ⓢ NaOH)
- ✓ Roztwór heksacyjanożelazianu (II) potasu (Ⓢ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)
- ✓ Papierki wskaźnikowe
- ✓ Łaźnia wodna
- ✓ Cylinder miarowy
- ✓ Pipeta plastikowa

Wykonanie doświadczenia

- Przygotować trzy probówki i do każdej wlać po 5 kropli roztworu soli Mohra (siarczan amonu żelaza (II)) o wzorze $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$
- Do **probówki I** dodać 3-4 roztworu tioacetamidu oraz $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ do odczynu zasadowego, a następnie ogrzewać w łaźni wodnej przez 10 minut.
- Do **probówki II** dodać 5 kropli roztworu BaCl_2 .
- Do **probówki III** dodać 2 mL roztworu NaOH i ogrzewać w łaźni wodnej. Do wylotu probówki proszę zbliżyć zwilżony papierek uniwersalny (nie należy dotykać papierkiem ścianek probówki!). Ogrzewać roztwór do momentu, aż odczyn będzie zasadowy.
- Do **probówki IV** wlać 5 kropli roztworów $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ i dodać 3-4 krople AKT oraz $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ do odczynu zasadowego. Następnie całość ogrzewać w łaźni wodnej przez 10 minut.
- W zeszycie laboratoryjnym zanotować wykonywane czynności i obserwacje, napisać równania reakcji zachodzące w probówkach I, II, III i IV, równania dysocjacji soli Mohra i heksacyjanożelazianu (II) potasu.
- Na podstawie obserwacji odpowiedzieć na pytania:
 - Czy w probówce IV zachodzi podobna reakcja jak w przypadku soli Mohra?
 - Dlaczego nie powstał osad siarczku żelaza (II) FeS ?
 - Jakie jony istnieją w roztworze soli Mohra?
 - Uzasadnić czym różnią się sole podwójne od związków kompleksowych?