

## Wprowadzenie

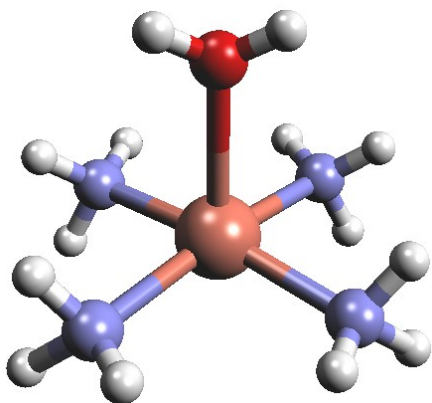
**Związki kompleksowe** to połączenia zbudowane z atomu (jonu) centralnego, do którego przyłączone są ligandy. Charakterystyczną cechą związków kompleksowych jest to, że zarówno atom (jon) centralny, jak i ligandy mogą istnieć jako samodzielne i trwałe substancje.

Przykładem związku kompleksowego, który będzie syntezowany w niniejszym ćwiczeniu, jest siarczan(VI) tetraaminamiedzi(II). Jest to związek o charakterze **solu** składający się z anionu siarczanowego(VI) i dwuwartościowego kationu kompleksowego o wzorze  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  i nazwie kation tetraaminamiedzi(II). W kationie tym rolę jonu centralnego pełni kation miedzi(II) ( $\text{Cu}^{2+}$ ), zaś ligandami są 4 cząsteczki amoniaku ( $\text{NH}_3$ ).

**Liczba koordynacyjna** (LK) związku kompleksowego nazywamy liczbę atomów łączących się bezpośrednio z atomem (jonem) centralnym. W przypadku jonu tetraaminamiedzi(II) liczba ta odpowiada liczbie ligandów w otoczeniu jonu  $\text{Cu}^{2+}$ , ponieważ każda cząsteczka amoniaku łączy się z jonem centralnym za pośrednictwem jednego atomu azotu. Liczba koordynacyjna wynosi zatem 4.

Fakt, że każdy z ligandów w syntezowanym kompleksie łączy się z jonem centralnym za pomocą jednego atomu nazywamy **monodentnością (jedenokleszczowością)**. Ligandy, takie jak amoniak ( $\text{NH}_3$ ), ale także woda ( $\text{H}_2\text{O}$ ), anion chlorkowy ( $\text{Cl}^-$ ), anion bromkowy ( $\text{Br}^-$ ) nazywamy **monodentnymi (jedenokleszczowymi)**.

Cechą powodującą, że dany związek może pełnić funkcję liganda w związku kompleksowym, jest obecność wolnej pary elektronowej w atomie (tzw. atomie ligandowym), który łączy się bezpośrednio z atomem (jonem) centralnym. Cząsteczka amoniaku ( $\text{NH}_3$ ) ma jedną wolną parę elektronową, znajdującą się w atomie azotu, i dzięki temu może pełnić rolę liganda w różnych związkach kompleksowych.



Struktura kationu tetraaminamiedzi(II)

Jon tetraaminamiedzi(II) ma budowę piramidy kwadratowej. Jon centralny ( $\text{Cu}^{2+}$ ) umieszczony jest w centrum kwadratu będącego podstawą piramidy. W wierzchołkach podstawy piramidy znajdują się cząsteczki ligandów ( $\text{NH}_3$ ), zaś w górnym wierzchołku piramidy znajduje się cząsteczka wody ( $\text{H}_2\text{O}$ ) – siarczan(VI) tetraaminamiedzi(II) jest bowiem monohydratem (solą jednowodną). Budowę tego kationu przedstawiono na rysunku obok, zaś na poniższym zdjęciu zaprezentowano wygląd preparatu. Ma on postać kryształów o głębokim, ciemnoniebieskim kolorze.



Monohydrat siarczanu(VI)  
tetraaminamiedzi(II)

Monohydrat siarczanu(VI) tetraaminamiedzi(II) powstaje w wyniku potraktowania niebieskiego pentahydratu siarczanu(VI) miedzi(II) ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) roztworem amoniaku ( $\text{NH}_3$ ). Zachodzi reakcja powstawania związku kompleksowego, którą można zapisać następująco:



Powstały produkt ma tendencję do uwalniania cząsteczek wody i amoniaku wraz ze staniem na powietrzu, dlatego powinno się go przechowywać w szczelnie zamkniętych pojemnikach.

Związek zawierający ten sam kation kompleksowy:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ , różniący się jedynie rodzajem anionu, nosi nazwę **odczynnika Schweizera** (nazwa systematyczna brzmi: wodorotlenek tetraaminamiedzi(II)). Jest to jedna z nielicznych substancji zdolnych do roztwarzania celulozy, znalazła więc zastosowanie w przemyśle włókienniczym do produkcji włókien wiskozowych i sztucznego jedwabiu.

Siarczan(VI) tetraaminamiedzi(II) wymieszany ze sproszkowanym magnezem tworzy **proszek błyskowy**, czyli mieszaninę zapalającą się gwałtownie po ogrzaniu. Widoczny jest wówczas wybuch połączony z charakterystycznym blaskiem, zaś obecne jony miedzi powodują zabarwienie płomienia na kolor zielony.

#### Literatura

1. A. Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej*, wyd. PWN, Warszawa 2002, tom I (rozdz. 15.1 – 15.2, 15.6).
2. T. Lipiec, Z. S. Szmal, *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej*, wyd. PZWL, Warszawa 1996 (rozdz. 2.4.1., 2.4.2.1. – 2.4.2.2., 2.4.3., 4.2.5.1.3.).
3. <https://www.youtube.com/watch?v=LnTxjAN1HcM> (film przedstawia działanie proszku błyskowego).

**Zagadnienia do opracowania przed przystąpieniem do ćwiczenia**

1. Napisz równanie reakcji powstawania monohydratu siarczanu(VI) tetraaminamiedzi(II).
2. Omów budowę przestrzenną kationu tetraaminamiedzi(II).
3. Wyjaśnij pojęcia: związek kompleksowy, atom (jon) centralny, ligand, liczba koordynacyjna.
4. Co to są ligandy monodentne? Podaj przykłady.
5. Podaj barwy następujących substancji:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CuS}$ .
6. Podaj wzór odczynnika Schweizera. Jakie jest jego zastosowanie?
7. Nazwij poniższe związki:
  - a.  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
  - b.  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
  - c.  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$
  - d.  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$
8. Co to jest proszek błyskowy?

**Obliczenia do wykonania przed przystąpieniem do ćwiczenia**

**Zadanie 1.** Oblicz z 25% nadmiarem objętość stężonego roztworu amoniaku ( $\text{NH}_3$ ) o stężeniu procentowym 25% i gęstości  $0,9101 \text{ g/cm}^3$ , którą należy użyć do reakcji 5 g pentahydratu siarczanu(VI) miedzi(II) ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). W reakcji powstaje monohydrat siarczanu(VI) tetraaminamiedzi(II) ( $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

**Zadanie 2.** Oblicz teoretyczną masę monohydratu siarczanu(VI) tetraaminamiedzi(II) ( $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), który powstanie w wyniku reakcji 5 g pentahydratu siarczanu(VI) miedzi(II) ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) z nadmiarem amoniaku ( $\text{NH}_3$ ).

**Wykonanie**

Do zlewki o pojemności  $50 \text{ cm}^3$  wprowadzić obliczoną w **zadaniu 1.** objętość stężonego roztworu amoniaku ( $\text{NH}_3$ ), dodać  $5 \text{ cm}^3$  wody i wymieszać.

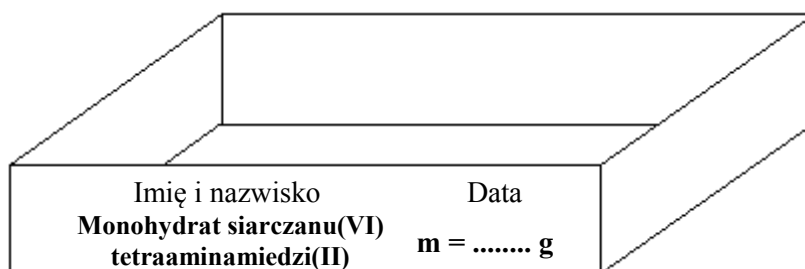
Odważyć 5 g pentahydratu siarczanu(VI) miedzi(II) ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), odważkę przenieść do moździerza i rozdrobnić przy użyciu tłuczka. Odpowiednio rozdrobniony siarczan(VI) miedzi(II) przenieść do zlewki o pojemności minimum  $50 \text{ cm}^3$ , a następnie dodawać kroplami przygotowany roztwór amoniaku ( $\text{NH}_3$ ), mieszając zawartość zlewki za pomocą bagietki.

Po rozтворzeniu soli (powinien powstać intensywnie niebieski, ale klarowny roztwór) przesączyć roztwór przez sącdek, a do przesączu dodać kroplami, ciągle mieszając,  $10 \text{ cm}^3$  alkoholu

etylowego (etanolu,  $C_2H_5OH$ ). Roztwór pozostawić do krystalizacji (można ochłodzić w zimnej wodzie).

Wydzielone kryształy odsączyć, przemyć  $10\text{ cm}^3$  mieszaniny składającej się z  $5\text{ cm}^3$  alkoholu etylowego (etanolu,  $C_2H_5OH$ ) i  $5\text{ cm}^3$  stężonego amoniaku ( $NH_3$ ), a następnie  $10\text{ cm}^3$  samego alkoholu etylowego i pozostawić do wysuszenia.

Suchy produkt przenieść z saszka na zważone szkiełko zegarkowe lub szalkę Petriego i zważyć. Obliczyć wydajność syntezy w oparciu o wynik obliczeń z **zadania 2**. Otrzymany związek umieścić w opisanym pudełku (jak na poniższym rysunku) i oddać razem z raportem.



#### Prezentacja działania proszku błyskowego

Na wadze odważyć  $0,1\text{ g}$  magnezu (Mg) w postaci proszku i  $0,5\text{ g}$  monohydratu siarczanu(VI) miedzi(II) ( $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$ ). Odważki zmieszać ze sobą w małej zlewce za pomocą bagietki (pod żadnym pozorem nie ucierać w moździerz!), następnie odważyć  $0,1\text{ g}$  sporządzonej mieszaniny i przenieść ją do metalowego pojemniczka.

Pojemnik ustawić na trójnogu i ogrzewać płomieniem palnika. Upewnić się, że jest zachowana odpowiednia odległość i w pobliżu nie przebywają żadne osoby. Obserwować zachowanie się mieszaniny, w szczególności zwrócić uwagę na barwę płomienia.

#### Rozkład monohydratu siarczanu(VI) tetraaminamiedzi(II) (opcjonalnie)

Do trzech probówek wprowadzić po około  $0,1\text{ g}$  monohydratu siarczanu(VI) miedzi(II) ( $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$ ). Następnie:

- zawartość pierwszej z nich rozpuścić w  $2\text{ cm}^3$  wody destylowanej, a później dodawać kroplami rozcieńczonego roztworu kwasu siarkowego(VI) ( $H_2SO_4$ ) (o stężeniu  $1\text{ mol/dm}^3$ ),
- zawartość drugiej z nich rozpuścić w  $2\text{ cm}^3$  wody destylowanej, a potem dodać  $1\text{ cm}^3$  roztworu kwasu siarkowodorowego ( $H_2S$ ) i ostrożnie ogrzewać w płomieniu palnika,
- zawartość trzeciej z nich ogrzewać w płomieniu palnika, a do wylotu probówki zbliżyć zwilżony wodą destylowaną uniwersalny papierek wskaźnikowy. Powstający produkt gazowy można także ostrożnie powąchać.

Zaobserwować zachodzące zmiany i spróbować je wyjaśnić.

**Utylizacja odpadów**

1. Przesącz po odsączeniu kryształów monohydratu siarczanu(VI) tetraaminamiedzi(II) wraz z resztkami roztworów użytych do przemywania umieścić w pojemniku W-Z.
2. Resztkę proszku błyskawego zneutralizować następująco: umieścić w zlewce i rozpuścić w bieżącej wodzie (ok. 15 cm<sup>3</sup>), przesączyć, przesącz umieścić w pojemniku S, a osad roztworzyć na sączku w mieszaninie stężonego kwasu solnego (HCl) i wody, zmieszanych ze sobą w stosunku objętościowym 1:20 (np. 1 cm<sup>3</sup> kwasu solnego i 20 cm<sup>3</sup> wody). Roztworzony osad rozcieńczyć dużą ilością wody z kranu i wylać do kanalizacji.
3. Zawartość probówek po reakcjach rozkładu monohydratu siarczanu(VI) tetraaminamiedzi(II) umieścić w pojemniku S.