

## Wprowadzenie

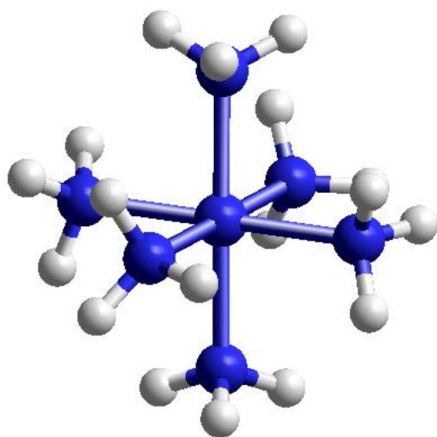
**Związki kompleksowe** to połączenia zbudowane z atomu (jonu) centralnego, do którego przyłączone są ligandy. Charakterystyczną cechą związków kompleksowych jest to, że zarówno atom (jon) centralny, jak i ligandy mogą istnieć jako samodzielne i trwałe substancje.

Przykładem związku kompleksowego, który będzie syntezowany w niniejszym ćwiczeniu, jest siarczan(VI) heksaaminaniklu(II). Jest to związek o charakterze **sol**i składający się z anionu siarczanowego(VI) i dwuwartościowego kationu kompleksowego o wzorze  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  i nazwie kation heksaaminaniklu(II). W kationie tym rolę jonu centralnego pełni kation niklu(II) ( $\text{Ni}^{2+}$ ), zaś ligandami jest 6 cząsteczek amoniaku ( $\text{NH}_3$ ).

**Liczba koordynacyjna** (LK) związku kompleksowego nazywamy liczbę atomów łączących się bezpośrednio z atomem (jonem) centralnym. W przypadku jonu heksaaminaniklu(II) liczba ta odpowiada liczbie ligandów w otoczeniu jonu  $\text{Ni}^{2+}$ , ponieważ każda cząsteczka amoniaku łączy się z jonem centralnym za pośrednictwem jednego atomu azotu. Liczba koordynacyjna wynosi zatem 6.

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, który łączy się bezpośrednio z atomem (jonem) centralnym (atomem ligandowym). 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.

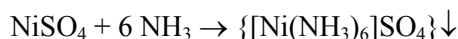


Struktura kationu heksaaminaniklu(II)

Jon heksaaminaniklu(II) ma budowę ośmiościanu foremnego (oktaedru), czyli bryły powstałej przez złączenie podstawami dwóch prawidłowych ostrosłupów czworokątnych (piramid kwadratowych). Jon centralny ( $\text{Ni}^{2+}$ ) jest umieszczony w środku oktaedru (na środku złączonych podstaw piramid kwadratowych), a w jego wierzchołkach znajdują się cząsteczki ligandów ( $\text{NH}_3$ ). Wszystkie wiązania nikiel–azot ( $\text{Ni-N}$ ) mają tę samą długość. Budowę tego kationu przedstawiono na rysunku obok.

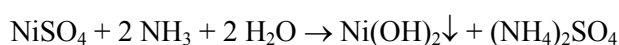
Geometria oktaedryczna jest najbardziej typowa dla związków kompleksowych o LK = 6, jest także **jedyną** strukturą, którą mogą przyjąć sześciokoordynacyjne związki kompleksowe tworzone przez metale 4 okresu. Niekiedy oktaedr jest zdeformowany („wydłużony” lub „spłaszczony”) i wówczas wiązania pomiędzy atomem (jonem) centralnym a ligandami mają różne długości.

Siarczan(VI) heksaaminaniklu(II) powstaje w wyniku dodania roztworu amoniaku (NH<sub>3</sub>) do zielonego roztworu siarczanu(VI) niklu(II). Zachodzi reakcja:

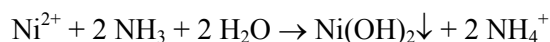


w wyniku której powstaje osad jasnofioletowego związku [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]SO<sub>4</sub>.

W trakcie reakcji powstaje przejściowo produkt reakcji soli niklu(II) z niedomiarem amoniaku – wodorotlenek niklu(II)<sup>[1]</sup>. Produkt ten powstaje ze względu na właściwości zasadowe NH<sub>3</sub>:



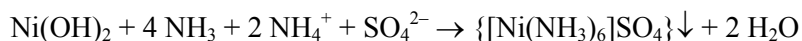
a w formie jonowej:



Powstały wodorotlenek niklu(II) o barwie zielonej ulega roztworzeniu w nadmiarze amoniaku i powstaje związek kompleksowy: siarczan(VI) heksaaminaniklu(II).



a w formie jonowej:



## 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., 4.2.6.4.).

## Zagadnienia do opracowania przed przystąpieniem do ćwiczenia

1. Zapisz równanie reakcji zachodzącej podczas syntezy siarczanu(VI) heksaaminaniklu(II).
2. Napisz w formie cząsteczkowej i jonowej równania reakcji:
  - a. wytrącania wodorotlenku niklu(II) za pomocą stężonego roztworu amoniaku,
  - b. roztwarzania wodorotlenku niklu(II) w nadmiarze amoniaku.
3. Omów budowę przestrzenną kationu heksaaminaniklu(II).

<sup>[1]</sup> W obecności rozcieńczonego roztworu amoniaku tworzy się osad hydroksosoli – siarczan(VI) hydroksoniklu(II) o wzorze [Ni(OH)]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

4. Wyjaśnij pojęcia: związek kompleksowy, atom (jon) centralny, ligand, liczba koordynacyjna.
5. Co to są ligandy monodentne? Podaj przykłady.
6. Jaką barwę mają:
  - a. roztwór siarczanu(VI) niklu(II),
  - b. osad wodorotlenku niklu(II),
  - c. kryształy siarczanu(VI) heksaaminaniklu(II)?
7. Nazwij poniższe związki:
  - a.  $K_3[Fe(CN)_6]$
  - b.  $K_4[Fe(CN)_6]$
  - c.  $[Cu(NH_3)_4]SO_4$
  - d.  $[CoCl_2(NH_3)_4]NO_3$
8. Jaką budowę przestrzenną ma kation kompleksowy o wzorze  $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ ?

### Obliczenia do wykonania przed przystąpieniem do ćwiczenia

**Zadanie 1.** Oblicz, jaka objętość stężonego roztworu amoniaku ( $NH_3$ ) o stężeniu procentowym 25% i gęstości  $0,9101 \text{ g/cm}^3$  potrzebna jest do reakcji z 1,5 g heptahydratu siarczanu(VI) niklu(II) ( $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ ), w której powstaje siarczan(VI) heksaaminaniklu(II) ( $[Ni(NH_3)_6]SO_4$ ). Objętość oblicz z 3-krotnym nadmiarem.

**Zadanie 2.** Oblicz teoretyczną masę siarczanu(VI) heksaaminaniklu(II) ( $[Ni(NH_3)_6]SO_4$ ), który powstanie w wyniku reakcji 1,5 g heptahydratu siarczanu(VI) niklu (II) ( $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ ) z odpowiednią ilością amoniaku ( $NH_3$ ).

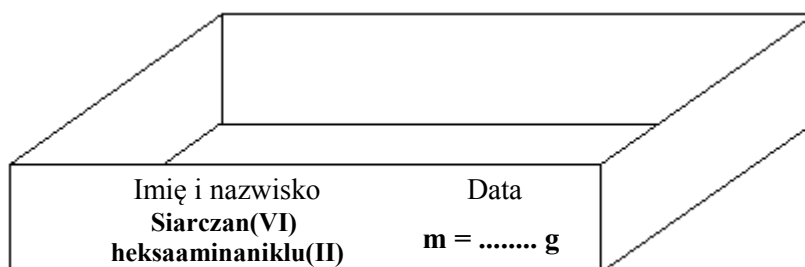
### Wykonanie

Na wadze odważyć 1,5 g heptahydratu siarczanu(VI) niklu(II) ( $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ ), odważkę przenieść do zlewki o pojemności  $250 \text{ cm}^3$  i rozpuścić w  $5 \text{ cm}^3$  wody destylowanej. Jeżeli powstały roztwór nie jest klarowny, należy go przesączyć w celu usunięcia zanieczyszczeń.

Do roztworu wkraplać powoli, cały czas intensywnie mieszając, obliczoną objętość stężonego amoniaku ( $NH_3$ ) (patrz: **zadanie 1.**). Po dodaniu całej ilości amoniaku, umieścić zlewkę w zimnej wodzie, a po pół godzinie dodać do zlewki  $20 \text{ cm}^3$  alkoholu etylowego (etanolu,  $C_2H_5OH$ ). Pozostawić zlewkę na 15 minut.

Po upływie tego czasu odsączyć wydzielone kryształy, przemyć na sączku najpierw 10 cm<sup>3</sup> alkoholu etylowego (etanolu, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), a następnie 10 cm<sup>3</sup> eteru dietylowego ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O) i pozostawić do wysuszenia.

Suchy produkt przenieść z sączka 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.



#### Utylizacja odpadów

1. Przesącz po przesączeniu siarczanu(VI) heksaaminaniklu(II) umieścić w pojemniku S.
2. Resztki cieczy przemywających (etanol, eter dietylowy) wprowadzić do pojemnika O.