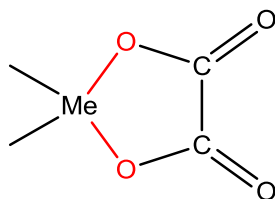


Wprowadzenie

Związki kompleksowe obejmują szeroką klasę połączeń, w których występuje zawsze atom (jon) centralny oraz związane z nim cząsteczki lub aniony ligandów. Liczbę atomów łączących się bezpośrednio z atomem (jonem) centralnym nazywamy **liczbą koordynacyjną** (LK). Ma ona istotne znaczenie dla struktury przestrzennej kompleksu. Przykładowo związki o liczbie koordynacyjnej 6 mają zazwyczaj strukturę ośmiościanu foremnego (oktaedru), a o liczbie koordynacyjnej 4 – płaskiego kwadratu lub tetraedru (czworościanu foremnego).

Kompleks nazywamy **chelatowym (chelatem)**, jeśli wchodzące w jego skład ligandy łączą się z jonem centralnym za pomocą więcej niż jednego atomu. Przykładowo anion szczawianowy ($C_2O_4^{2-}$) może pełnić rolę liganda **didentnego** (dwukleszczowego), jeśli łączy się z atomem (jonem) centralnym za pomocą 2 atomów tlenu w sposób pokazany na poniższym rysunku. Kolorem zaznaczono ligandowe atomy tlenu oraz wiązania atom (jon) centralny – tlen (Me–O).

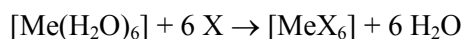


Charakterystyczne dla kompleksów chelatowych jest występowanie pierścieni 5- lub 6-członowych. Na powyższym rysunku widać utworzony pierścień 5-członowy, złożony z atomu (jonu) centralnego, 2 atomów tlenu (O) i 2 atomów węgla (C). Obecność tych pierścieni powoduje, że kompleksy chelatowe wykazują większą trwałość (stabilność) niż kompleksy zawierające ligandy monodentne (łączące się z atomem (jonem) centralnym tylko za pomocą jednego atomu).

Większą trwałość chelatów wobec kompleksów z ligandami monodentnymi tłumaczy się także **efektem chelatowym**. Aby go zrozumieć należy pamiętać, że jony metali w wodzie (lub innym rozpuszczalniku) nie występują w postaci wolnych kationów, ale w formie **akwakompleksów**, tj. związków o wzorze ogólnym $[Me(H_2O)_n]^{m+}$, gdzie n oznacza liczbę koordynacyjną akwakompleksu (liczbę przyłączonych cząsteczek wody) wynoszącą najczęściej 6.

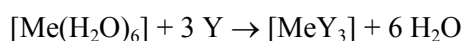
Z powyższego powodu reakcję syntezy związku kompleksowego należy traktować jako proces wymiany ligandów akwa (H_2O) na inne ligandy, a nie jako reakcję połączenia wolnego jonu metalu z cząsteczkami (lub anionami) ligandów.

Rozważmy hipotetyczną reakcję tworzenia kompleksu o liczbie koordynacyjnej 6 i wzorze $[MeX_6]$. X w tym zapisie oznacza ligand monodentny. Związek $[MeX_6]$ powstaje w wyniku reakcji:



(w zapisie pominięto ładunki poszczególnych substancji). Porównanie obu stron równania pokazuje, że sumaryczna liczba substancji nie ulega zmianie (7 moli substratów przekształca się w 7 moli produktów). Reakcja tego typu jest **izomolekularna**.

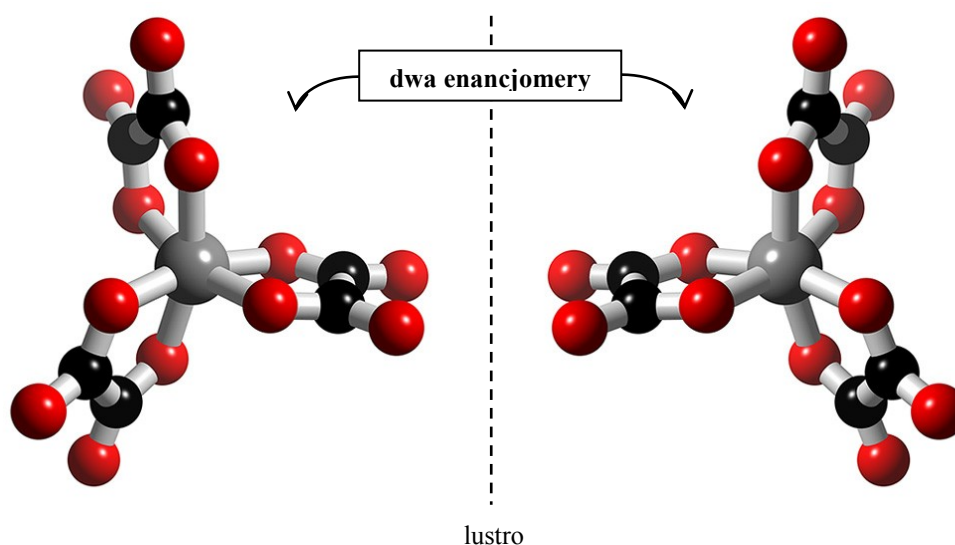
Z kolei rozpatrzmy kompleks tego samego metalu (Me), wciąż o liczbie koordynacyjnej 6, lecz ligandem będzie substancja Y zawierająca 2 atomy ligandowe (Y jest ligandem didentnym, czyli dwukleszczowym). Równanie reakcji powstawania związku kompleksowego o wzorze $[\text{MeY}_3]$ ma postać:



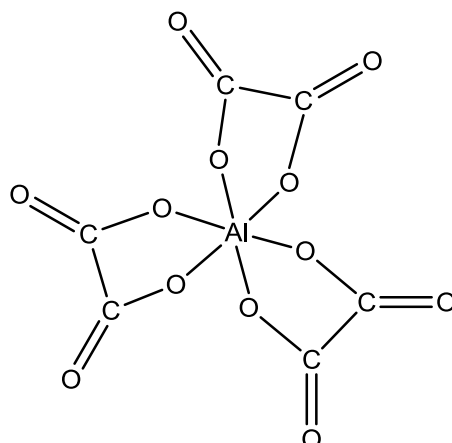
Reakcja nie jest izomolekularna – z 4 moli substratów powstaje 7 moli produktów. Proces syntezy kompleksu chelatowego prowadzi do wzrostu ilości substancji w układzie, czyli do zwiększenia stopnia nieuporządkowania (chaosu). Ów stopień nieuporządkowania może być mierzony za pomocą wielkości fizycznej zwanej **entropią** i oznaczanej symbolem **S**. Wzrost nieuporządkowania prowadzi do wzrostu entropii, a wysoka wartość entropii jest siłą napędową reakcji chemicznych – reakcja zachodzi wtedy z większą wydajnością, a powstające produkty są trwalsze.

Oktaedryczne kompleksy chelatowe zawierające 3 ligandy didentne wykazują zjawisko **stereoizomerii**, zwanej dawniej izomerią optyczną. Polega ono na występowaniu dwóch form tego samego związku, różniących się od siebie tym, że jeden izomer jest lustrzanym odbiciem drugiego. Odbicia te są nienakładane na siebie (nie sposób bez zrywania wiązań przekształcić jeden stereoizomer w drugi). Sposób połączenia atomów, a w związku z tym także właściwości chemiczne i fizyczne, pozostają bez zmian.



Poniżej przedstawiono dwa stereoizomery związku kompleksowego typu $[\text{ML}_3]$, gdzie M oznacza atom (jon) centralny, a L – ligand chelatowy (didentny).

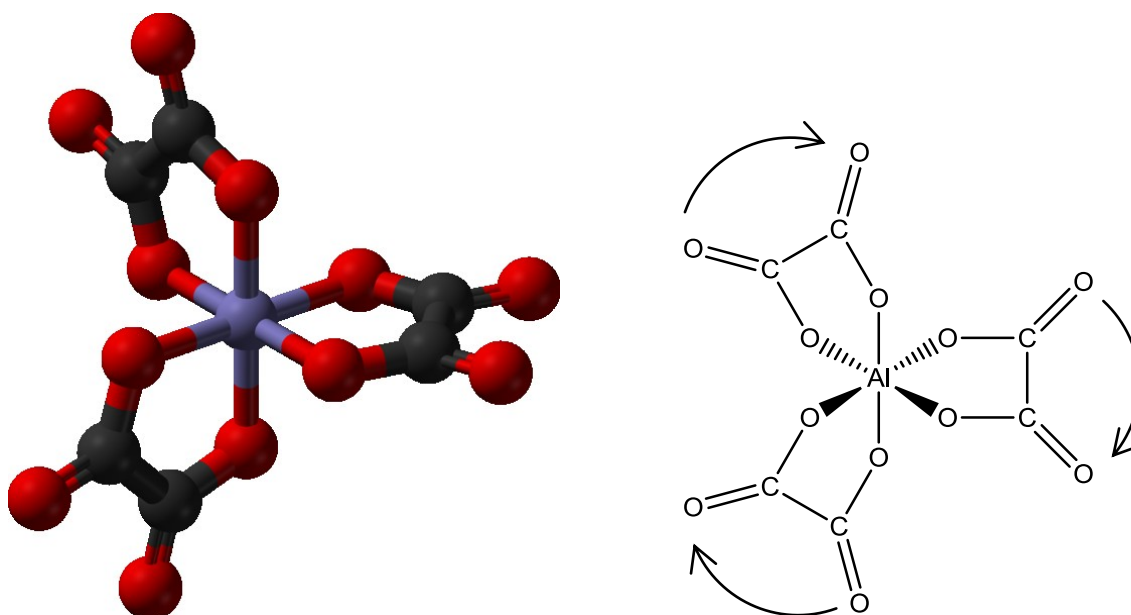


Na poniższym rysunku wzór strukturalny anionu triszcawianoglinianowego o wzorze $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$.



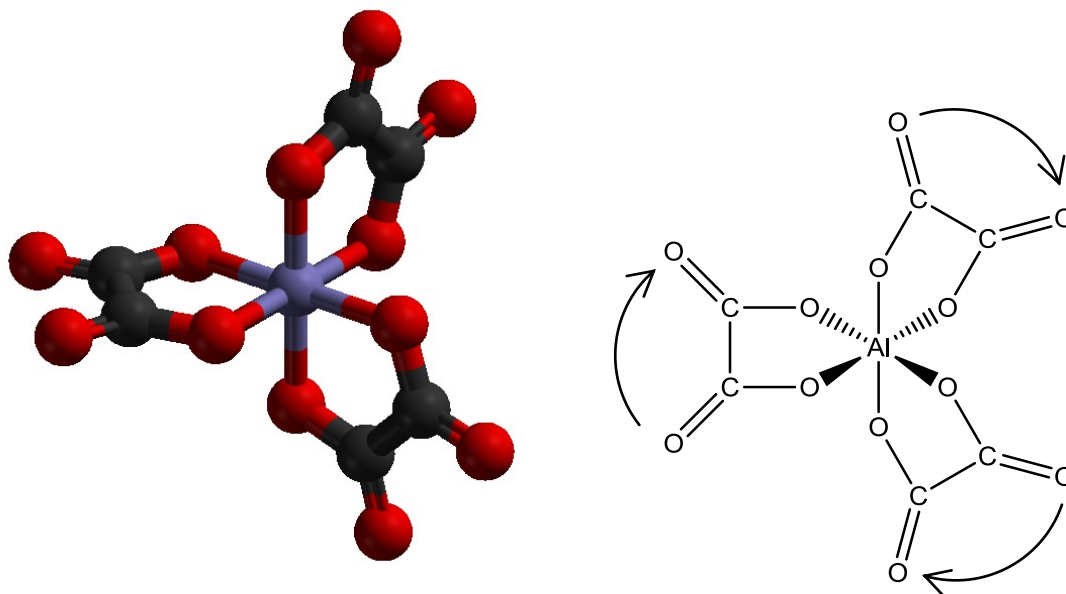
Anion ten może występować w postaci dwóch **enancjomerów** (stereoizomerów), oznaczanych symbolami Δ (delta) i Λ (lambda). Izomer Δ to ten, którego ligandy układają się na spirali prawoskrętnej, tzn. jeśli iść zgodnie z ruchem wskazówek zegara, to pierścienie ligandów „wkręcają się”, tzn. wchodzi pod płaszczyznę rysunku. Z kolei enancjomer Λ to taki, którego ligandy układają się na spirali lewoskrętnej – idąc przeciwnie do ruchu wskazówek zegara obserwujemy „wkręcanie się” pierścieni, a zgodnie z ruchem wskazówek – ich „wykręcanie się”, czyli pierścienie wystają ponad płaszczyznę rysunku.

Na poniższych rysunkach przedstawiono te izomery w postaci wzorów oraz struktur przestrzennych. We wzorach linia  oznacza wiązanie wychodzące przed płaszczyznę kartki, zaś linia  oznacza wiązanie wchodzące pod płaszczyznę kartki.



Izomer Λ anionu triszcawianoglinianowego (Λ - $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$).

Strzałkami pokazano kierunek „wkręcania się” pierścieni.



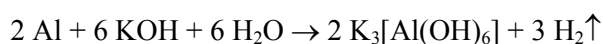
Izomer Δ anionu triszcawianoglinianowego (Δ -[Al(C₂O₄)₃]³⁻).

Strzałkami pokazano kierunek „wkręcania się” pierścieni.

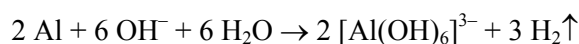
Warunkiem, który musi być spełniony, by dany związek kompleksowy występował w postaci enancjomerów, jest **brak pewnych elementów symetrii**, takich jak środek symetrii (środek inwersji) i płaszczyzna symetrii^[1].

Skutkiem braku tych elementów symetrii (tj. występowania dwóch nienakładanych izomerów będących wzajemnymi odbiciami zwierciadlanymi) jest **chiralność** związku. Roztwór wodny jednego z izomerów skręca płaszczyznę światła spolaryzowanego liniowo o pewien kąt. Drugi izomer tego samego związku skręca tę płaszczyznę o ten sam kąt, lecz w przeciwną stronę (tzn. jeden jest prawoskrętny, a drugi lewoskrętny, przy czym nie ma to żadnego związku z oznaczeniami Δ i Λ).

Synteza białego trihydratu triszcawianoglinianu potasu jest dwuetapowa. W pierwszej kolejności metaliczny, sproszkowany glin (Al) roztwarza się na gorąco w nadmiarze roztworu wodorotlenku potasu (KOH). Produktem reakcji jest, jak zawsze w procesach roztwarzania metali w kwasach i zasadach, gazowy wodór (H₂). Tworzy się również związek kompleksowy glinu – heksahydroksoglinian potasu o wzorze K₃[Al(OH)₆]. Zachodzi zatem reakcja, która w formie cząsteczkowej ma postać:

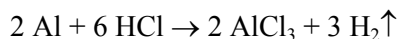


a w formie jonowej:

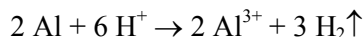


^[1] Warunek ten w sposób ścisły brzmi następująco: obiekt (np. jon kompleksowy) jest chiralny, jeśli nie ma inwersyjnej osi symetrii. Środek symetrii jest osią inwersyjną jednokrotną, a płaszczyzna – dwukrotną.

Przebieg powyższej reakcji jest możliwy dzięki **amfoteryczności** glinu i jego związków. Właściwość ta polega na tym, że metaliczny glin może być roztworzony zarówno w kwasie (np. w kwasie solnym, HCl), jak i w zasadzie (np. w wodorotlenku potasu KOH). Równanie reakcji roztwarzania glinu w kwasie solnym ma następującą postać cząsteczkową:



oraz jonową:

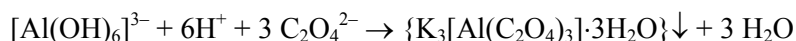


Jak już stwierdzono, wspólnym produktem dla reakcji roztwarzania metali w kwasach, jak i w zasadach, jest gazowy, cząsteczkowy wodór (H_2).

Synteżowany kompleks powstaje w drugim etapie. Reakcja polega na zastąpieniu sześciu ligandów hydrokso (OH^-) trzema ligandami szczawianowymi ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$):



a w formie jonowej:



W trakcie reakcji powstaje 6 cząsteczek wody powstałych w wyniku zobojętnienia 6 jonów OH^- z pierwotnego kompleksu glinu jonami H^+ pochodzącymi od kwasu szczawowego. Połowa z utworzonych cząsteczek wody łączy się w postaci wody krystalizacyjnej z powstającym kompleksem szczawianowym.

Ligandy szczawianowe w związkach kompleksowych często zapisuje się w skrótowej postaci „ox” (z ang. *oxalate* – szczawian), stąd wzór powstającego związku można zapisać jako $\text{K}_3[\text{Al}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

W trakcie reakcji powstaje dokładnie równomolowa mieszanina izomerów Δ i Λ (czyli tyle samo cząsteczek izomeru Λ i Δ) trihydratu triszcawianoglinianu potasu, zwana pod nazwą **mieszanki racemicznej (racematu)**. Mieszanina taka nie jest chiralna (nie skręca płaszczyzny światła spolaryzowanego liniowo żaden kąt), ponieważ ilość form lewo- i prawoskrętnych jest taka sama i następuje **międzycząsteczkowa kompensacja optyczna** („co skręci jeden izomer, odkręci drugi”).

Literatura

1. A. Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej*, wyd. PWN, Warszawa 2002, tom I (rozdz. 15.1 – 15.7.).
2. J. D. Lee, *Związła chemia nieorganiczna*, wyd. PWN, Warszawa 1997 (rozdz. 5.1.11., 8.8. – 8.10.).

Zagadnienia do opracowania przed przystąpieniem do ćwiczenia

1. Napisz jonowo i cząsteczkowo równania reakcji roztwarzania metalicznego glinu w:
 - a. roztworze kwasu siarkowego(VI) (H_2SO_4),
 - b. roztworze wodorotlenku sodu (NaOH).
2. Narysuj wzory strukturalne obu izomerów trihydratu triszcawianoglinianu potasu.
3. Napisz w formie cząsteczkowej i jonowej równania reakcji zachodzące podczas syntezy trihydratu triszcawianoglinianu potasu.
4. Co to są ligandy chelatowe? Podaj przykłady.
5. Na czym polega efekt chelatowy?
6. Omów przyczyny wysokiej trwałości kompleksów chelatowych.
7. Wyjaśnij pojęcia: reakcja izomolekularna, entropia, stereoizomeria, chiralność, racemat.
8. Na czym polegają następujące rodzaje izomerii związków kompleksowych:
 - a. izomeria jonowa,
 - b. izomeria hydratacyjna,
 - c. izomeria koordynacyjna,
 - d. izomeria wiązaniowa,
 - e. izomeria *cis-trans*?Podaj odpowiednie przykłady izomerów.
9. Środki do udrażniania rur (np. „Kret”) to w rzeczywistości stały wodorotlenek sodu. Preparaty te nie powinny być stosowane do instalacji zawierających rury wykonane z aluminium. Wyjaśnij, dlaczego. Uzasadnienie poprzyj odpowiednim równaniem reakcji.
10. Czy mieszanina racemiczna jest czynna optycznie (chiralna)? Wyjaśnij odpowiedź.

Obliczenia do wykonania przed przystąpieniem do ćwiczenia

- Zadanie 1.** Oblicz masę wodorotlenku potasu (KOH) potrzebnego do sporządzenia 50 cm^3 roztworu o stężeniu 4 mol/dm^3 .
- Zadanie 2.** Oblicz masę dihydratu kwasu szczawowego ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), który przereaguje z roztworem heksahydroksoglinianu potasu ($\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$) powstałym z $0,5 \text{ g}$ glinu (Al). Produktem reakcji jest trihydrat triszcawianoglinianu potasu ($\text{K}_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).
- Zadanie 3.** Oblicz teoretyczną masę trihydratu triszcawianoglinianu potasu ($\text{K}_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), który powstanie w wyniku przeprowadzenia syntezy z $0,5 \text{ g}$ glinu (Al) i odpowiedniej ilości pozostałych odczynników.

Wykonanie

Przygotować 50 cm³ roztworu wodorotlenku potasu (KOH) o stężeniu 4 mol/dm³ (patrz: **zadanie 1**).

Na wadze odważyć 0,5 g glinu (Al) w postaci pyłu, odważkę przenieść do zlewki o pojemności 100 cm³ i dodać 5 cm³ gorącej wody. Następnie dodać 15 cm³ roztworu wodorotlenku potasu (KOH) o stężeniu 4 mol/dm³ i zaznaczyć za pomocą kreski na zewnętrznej ścianie zlewki poziom cieczy.

Mieszaninę glinu i wodorotlenku potasu ogrzewać do wrzenia aż do rozтворzenia glinu (trwa to od 20 do 30 minut). Co pewien czas należy uzupełniać straty wody powstałe wskutek parowania tak, by objętość roztworu pozostawała wciąż taka sama.

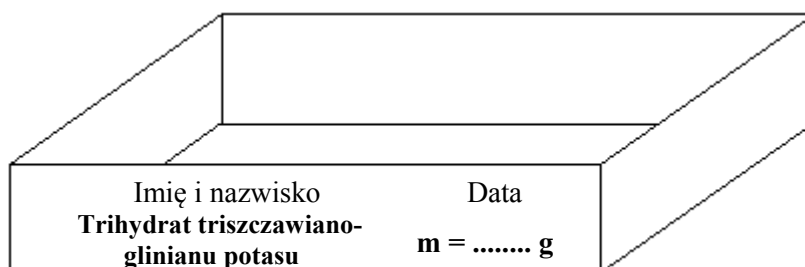
W tym czasie sporządzić roztwór kwasu szczawowego – odważyć obliczoną w **zadaniu 2** ilość dihydratu kwasu szczawowego (H₂C₂O₄·2H₂O), odważkę przenieść do zlewki i rozpuścić w 10 cm³ wody destylowanej.

Gdy osad glinu rozpuści się, do zlewki zawierającej roztwór heksahydroksoglinianu potasu dodawać kroplami roztwór kwasu szczawowego (H₂C₂O₄) aż powstający początkowo galaretowaty osad ulegnie rozтворzeniu (należy unikać nadmiaru kwasu szczawowego!). Po każdej dodanej porcji H₂C₂O₄ roztwór należy energicznie wymieszać.

Gorący roztwór przesączyć przez lejek z sączkiem fałdowanym, a do przesączu po ochłodzeniu dodać, mieszając, 25 cm³ alkoholu etylowego (etanolu, C₂H₅OH).

Wytrącone bezbarwne kryształy odsączyć, przemyć na sączku alkoholem etylowym (etanolem) i pozostawić do wysuszenia.

Suchy osad przenieść z sączka na uprzednio zważone szkiełko zegarkowe lub szalkę Petriego i zważyć. Obliczyć wydajność syntezy na podstawie wyników obliczeń z **zadania 3**. Otrzymany preparat przenieść do opisanego pudełka (jak na poniższym rysunku) i oddać wraz z raportem.



Utylizacja odpadów

1. Niezużyty roztwór wodorotlenku potasu należy rozcieńczyć obficie dużą ilością bieżącej wody i dopiero po rozcieńczeniu można wylać do kanalizacji, spłukując wodą z kranu.
2. Przesącz po odsączeniu trihydratu triszcawanoglinianu potasu umieścić w pojemniku S.