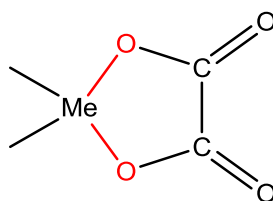


Wprowadzenie

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 ligandu **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).

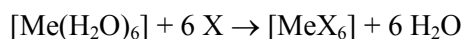


Charakterystyczne dla kompleksów chelatowych jest występowanie pierścieni 5- lub 6-członowych. Na powyższym rysunku widać utworzony pierścień 5-członowy, złożony z atomu (jonu) centralnego, 2 atomów tlenu (O) i 2 atomów węgla (C). Obecność tych pierścieni powoduje, że kompleksy chelatowe wykazują większą 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.

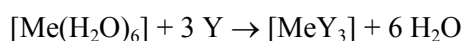
Z powyższego powodu reakcję syntezy związku kompleksowego należy traktować jako proces wymiany ligandów akwa (H_2O) na inne ligandy, a nie jako reakcję połączenia wolnego jonu metalu z cząsteczkami (lub anionami) ligandów.

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**.

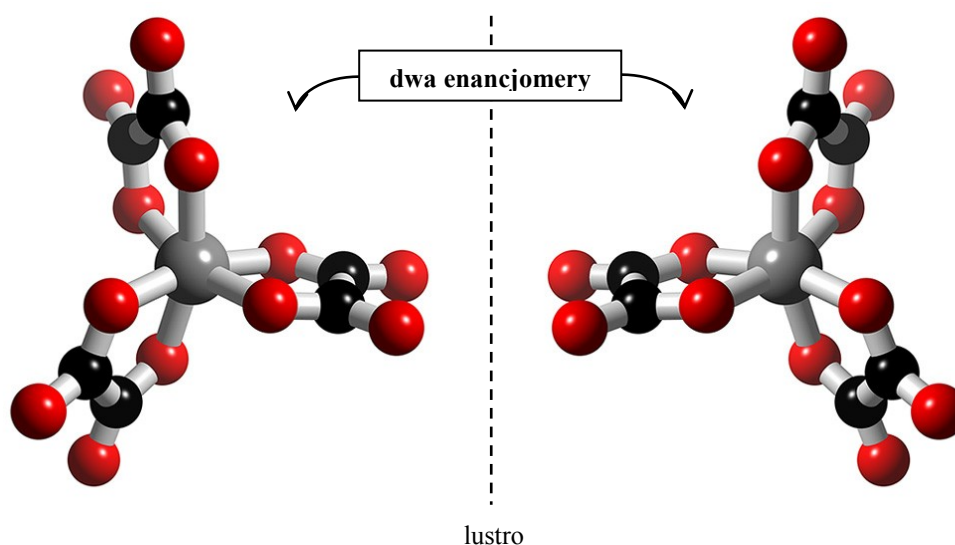
Z kolei rozpatrzmy kompleks tego samego metalu (Me), wciąż o liczbie koordynacyjnej 6, lecz ligandem będzie substancja Y zawierająca 2 atomy ligandowe (Y jest ligandem bidentnym, czyli dwukleszczowym). Równanie reakcji powstawania związku kompleksowego o wzorze $[\text{MeY}_3]$ ma postać:



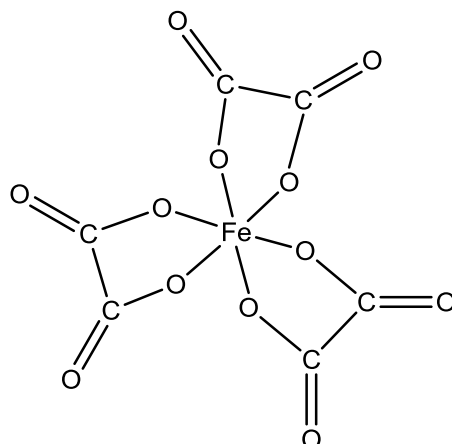
Reakcja nie jest izomolekularna – z 4 moli substratów powstaje 7 moli produktów. Proces syntezy kompleksu chelatowego prowadzi do wzrostu ilości substancji w układzie, czyli do zwiększenia stopnia nieuporządkowania (chaosu). Ów stopień nieuporządkowania może być mierzony za pomocą wielkości fizycznej 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).

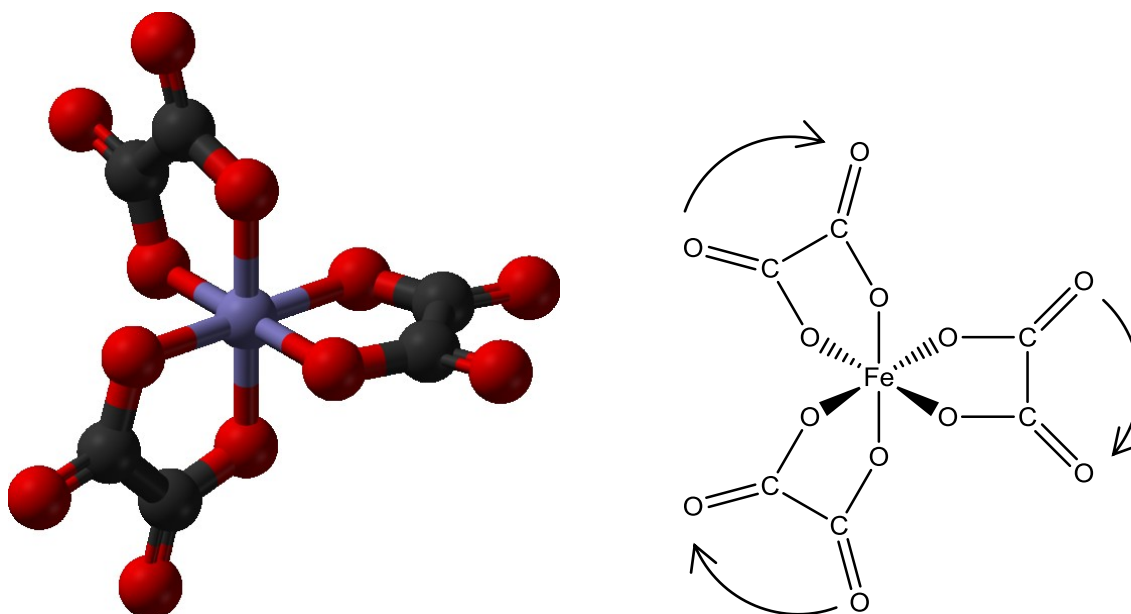


Na poniższym rysunku wzór strukturalny anionu triszcawianożelazianowego(III) o wzorze $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$.



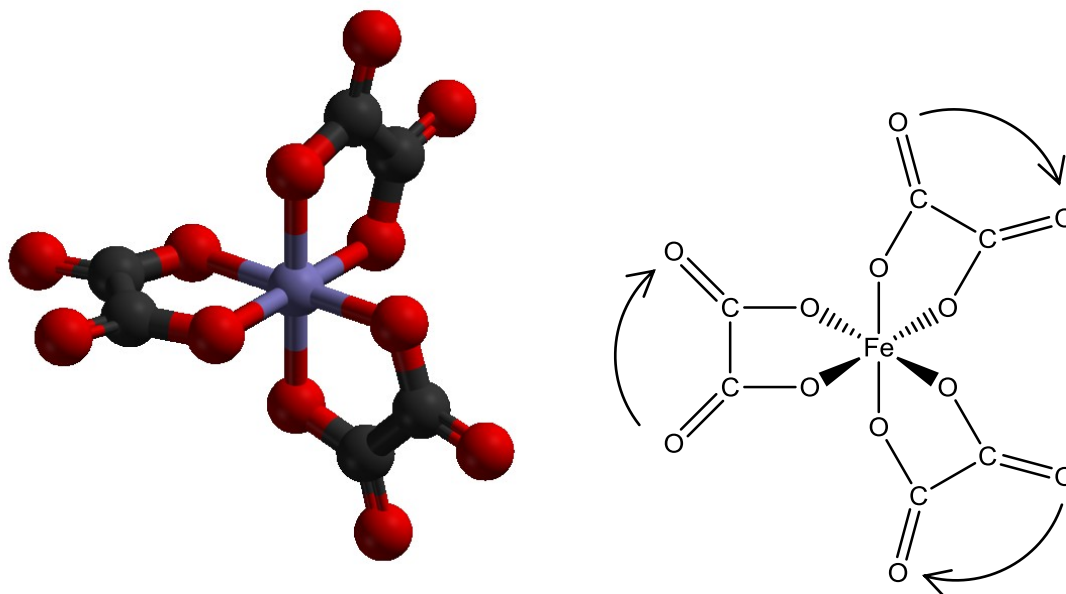
Anion ten może występować w postaci dwóch **enancjomerów** (stereoizomerów), oznaczanych symbolami Δ (delta) i Λ (lambda). Izomer Δ to ten, którego ligandy układają się na spirali prawoskrętnej, tzn. jeśli iść zgodnie z ruchem wskazówek zegara, to pierścienie ligandów „wkręcają się”, tzn. wchodzi pod 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 triszcawianożelazianowego(III) (Λ - $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$).

Strzałkami pokazano kierunek „wykręcania się” pierścieni.



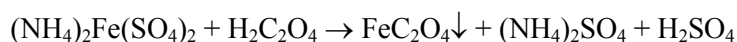
Izomer Δ anionu triszcawianożelazianowego(III) (Δ -[Fe(C₂O₄)₃]³⁻).

Strzałkami pokazano kierunek „wkręcania się” pierścieni.

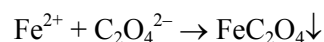
Warunkiem, który musi być spełniony, by dany związek kompleksowy występował w postaci enancjomerów, jest **brak pewnych elementów symetrii**, takich jak środek symetrii (środek inwersji) i płaszczyzna symetrii^[1].

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 trihydratu triszcawianożelazianu(III) potasu jest dwuetapowa. W pierwszej kolejności do roztworu soli Mohra (heksahydratu siarczanu(VI) amonu i żelaza(II), (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O) wprowadza się kwas szczawiowy (H₂C₂O₄). Powoduje to wytrącenie się żółtego osadu szczawianu żelaza(II), zgodnie z równaniem reakcji:



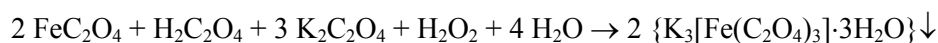
a w formie jonowej:



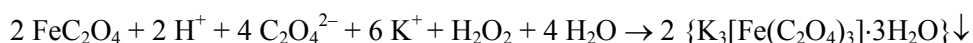
W reakcji korzysta się z roztworu soli Mohra zakwaszonego kwasem siarkowym(VI) (H₂SO₄), ponieważ zwiększa to jego trwałość i zapobiega utlenieniu tlenem z powietrza do związku żelaza(III).

^[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.

W drugim etapie roztwarza się otrzymany szczawian żelaza(II) (FeC_2O_4) w nadmiarze kwasu szczawiowego ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) i szczawianu potasu ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$) z dodatkiem nadtlenku wodoru (H_2O_2). Kwas szczawiowy i jego sól potasowa dostarczają potrzebnych jako ligandów anionów szczawianowych, zaś nadtlenek wodoru powoduje utlenienie związków żelaza(II) do żelaza(III). Produktem reakcji są jasnozielone kryształki (patrz: poniższy rysunek) trihydratu triszcawianożelazianu(III) potasu:



a w formie jonowej:

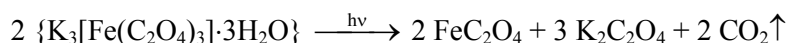


Trihydrat triszcawianożelazianu(III) potasu

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

W trakcie reakcji powstaje dokładnie równomolowa mieszanina izomerów Δ i Λ (czyli tyle samo cząsteczek izomeru Λ i Δ) trihydratu triszcawianożelazianu(III) potasu, zwana pod nazwą **mieszaniny 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”).

Trihydrat triszcawianożelazianu(III) potasu wykazuje **właściwości fotochemiczne**, czyli ulega reakcji chemicznej pod wpływem światła. Absorpcja promieniowania powoduje wzbudzenie kompleksu, przeniesienie elektronu z liganda do jonu centralnego, powodując jego redukcję i rozkład całego połączenia. Sumarycznie przedstawia to równanie reakcji:



a w roztworze w formie jonowej:



Symbol „ $h\nu$ ” oznacza zastosowanie energii w postaci światła.

Ze względu na rozkład pod wpływem światła, trihydrat triszcawianożelazianu(III) potasu powinien być przechowywany w ciemnym pojemniku, a wszelkie operacje z nim prowadzone w świetle rozproszonym (z dala od źródeł światła).

Literatura

1. A. Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej*, wyd. PWN, Warszawa 2002, tom I (rozdz. 15.1 – 15.7.).
2. J. D. Lee, *Zwięzła chemia nieorganiczna*, wyd. PWN, Warszawa 1997 (rozdz. 5.1.11., 8.8. – 8.10.).
3. T. Lipiec, Z. S. Szmaj, *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej*, wyd. PZWL, Warszawa 1996 (rozdz. 4.2.6.3.).

Zagadnienia do opracowania przed przystąpieniem do ćwiczenia

1. Narysuj wzory strukturalne obu izomerów trihydratu triszcawianożelazianu(III) potasu.
2. Napisz w formie cząsteczkowej i jonowej równania reakcji zachodzące podczas syntezy trihydratu triszcawianożelazianu(III) potasu.
3. Co to są ligandy chelatowe? Podaj przykłady.
4. Na czym polega efekt chelatowy?
5. Omów przyczyny wysokiej trwałości kompleksów chelatowych.
6. Podaj barwy związków: FeC_2O_4 , $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ (phen = *o*-fenantrolina).
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. Czy mieszanina racemiczna jest czynna optycznie (chiralna)? Wyjaśnij odpowiedź.
10. Na czym polegają właściwości fotochemiczne trihydratu triszcawianożelazianu(III) potasu? Zapisz cząsteczkowo i jonowo równanie reakcji zachodzącej po naświetleniu tego związku.

Obliczenia do wykonania przed przystąpieniem do ćwiczenia

- Zadanie 1.** Oblicz masę dihydratu kwasu szczawiowego ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) potrzebną do sporządzenia 50 cm^3 roztworu o stężeniu 1 mol/dm^3 .
- Zadanie 2.** Oblicz, jaka objętość stężonego roztworu nadtlenu wodoru (H_2O_2) o stężeniu procentowym 30% i gęstości $1,13 \text{ g/cm}^3$ potrzebna jest do sporządzenia 50 cm^3 roztworu o stężeniu procentowym 3% i gęstości $1,01 \text{ g/cm}^3$.
- Zadanie 3.** Oblicz, jaka objętość roztworu kwasu szczawiowego ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) o stężeniu 1 mol/dm^3 jest potrzebna do reakcji z 5 g soli Mohra (heksahydratu siarczanu(VI) amonu i żelaza(II), $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), w której powstaje szczawian żelaza(II) (FeC_2O_4). Objętość roztworu $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ oblicz z 15% nadmiarem.
- Zadanie 4.** Oblicz teoretyczną masę trihydratu triszcawianożelazianu(III) potasu ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), który powstanie w wyniku reakcji 5 g soli Mohra ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) z odpowiednią ilością kwasu szczawiowego i szczawianu potasu.

Wykonanie

Przygotować 50 cm^3 roztworu kwasu szczawiowego ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) o stężeniu 1 mol/dm^3 (patrz: **zadanie 1.**) i 50 cm^3 roztworu nadtlenu wodoru (H_2O_2) o stężeniu 3% (patrz: **zadanie 2.**).

Na wadze odważyć 5 g soli Mohra (heksahydratu siarczanu(VI) amonu i żelaza(II), $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – można wykorzystać swój preparat z ćwiczenia **3 D**, należy go jednak wcześniej rozdrobnić w suchym moździerzcu).

Do małej zlewki wlać 15 cm^3 wody destylowanej, dodać 8 kropeł roztworu kwasu siarkowego(VI) (H_2SO_4) o stężeniu 2 mol/dm^3 i ogrzewać do temperatury 60°C (sprawdzić za pomocą termometru). W tak przygotowanym roztworze rozpuścić odważkę soli Mohra.

Do gorącego roztworu wprowadzić powoli, ciągle mieszając, obliczoną w **zadaniu 3.** objętość przygotowanego roztworu kwasu szczawiowego ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) o stężeniu 1 mol/dm^3 . Całość ogrzać do wrzenia, mieszając przez cały czas pręcikiem szklanym, aby zapobiec przegrzaniu cieczy.

Po zakończeniu ogrzewania odczekać, aż żółty osad szczawianu żelaza(II) opadnie na dno zlewki. Wówczas zlać roztwór z nad osadu, a osad przemyć przez dekantację trzema porcjami po 20 cm^3 gorącej wody destylowanej.

Na wadze odważyć 4 g monohydratu szczawianu potasu ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), odważkę przenieść do zlewki i dodać do niej 12 cm^3 wody. Całość ogrzać do temperatury około 40°C , aż sól ulegnie rozpuszczeniu.

Po rozpuszczeniu, wlać roztwór szczawianu potasu do zlewki z otrzymanym uprzednio osadem szczawianu żelaza. Utrzymując przez cały czas temperaturę roztworu w pobliżu 40°C (kontrola za pomocą termometru), dodawać powoli 20 cm³ przygotowanego roztworu nadtlenu wodoru (H₂O₂) o stężeniu 3%.

Doprowadzić następnie roztwór do wrzenia (strąca się obficie brunatny osad Fe₂O₃·xH₂O). Do gotującej się zawiesiny wprowadzić 5 cm³ roztworu kwasu szczawowego (H₂C₂O₄) o stężeniu 1 mol/dm³, a następnie po kropli dodać jeszcze tyle roztworu tego kwasu, aż powstanie klarowny roztwór barwy zielonej, niezmieniający zabarwienia po dodaniu kolejnej porcji H₂C₂O₄. Przez cały czas ciecz powinna mieć temperaturę bliską wrzenia.

Gorący roztwór przesączyć, a do nieco ochłodzonego przesączu dodać 10 cm³ alkoholu etylowego (etanolu, C₂H₅OH). Zlewkę przykryć szkiełkiem zegarkowym i odstawić w zaciemnione miejsce celem wykrystalizowania produktu.

Po wykrystalizowaniu jasnozielonych kryształów zlać roztwór znad osadu, osad przemyć kilkakrotnie przez dekantację małymi porcjami wody (której całkowita objętość nie powinna przekroczyć 10 cm³), a następnie dodać do niego 10 cm³ alkoholu etylowego (etanolu), wymieszać i odsączyć. Osad przemyć na sączku 5 cm³ alkoholu etylowego (etanolu).

Kryształy o jasnozielonej barwie suszyć na powietrzu w ciemnym miejscu. Po wysuszeniu przenieść produkt z sączka na zważone szkiełko zegarkowe lub szalkę Petriego i zważyć. Obliczyć wydajność syntezy w oparciu o wynik obliczeń z **zadania 4**.

Sporządzanie światłoczułej kliszy

Sporządzić 100 cm³ roztworu heksacyjanożelazianu(III) potasu (K₃[Fe(CN)₆]) o stężeniu 0,03 mol/dm³. W tym celu odważyć 1 g heksacyjanożelazianu(III) potasu, przenieść do kolby miarowej o pojemności 50 cm³, rozpuścić w wodzie i uzupełnić wodą do kreski.

Odważyć na wadze 1 g trihydratu triszczerwianozelazianu(III) potasu (K₃[Fe(C₂O₄)₃]·3H₂O), odważkę umieścić w zlewce i rozpuścić w 25 cm³ wody.

10 cm³ tego roztworu przelać do szalki Petriego i zanurzyć w nim mały krążek bibuły. Wyjąć krążek pęsetą, pozostawić przez chwilę w pozycji pionowej do spłynięcia roztworu, a następnie wysuszyć na powietrzu.

Na wyschniętym krążku umieścić płaskie, nieprzezroczyste przedmioty (pieniądze, klucze, itp.) i wystawić na działanie światła słonecznego (lub z projektora).

Po naświetleniu umieścić krążek w szalce Petriego z 25 cm^3 roztworu heksacyjanożelazianu(III) potasu ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) o stężeniu $0,03\text{ mol/dm}^3$, następnie bibułę zanurzyć w szalce Petriego z destylowaną wodą i ponownie wysuszyć.

Zamiast roztworu $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ można zastosować roztwór azotanu(V) srebra (AgNO_3) o stężeniu $0,05\text{ mol/dm}^3$ (roztwór AgNO_3 o stężeniu $0,1\text{ mol/dm}^3$ rozcieńczony wodą destylowaną w stosunku objętościowym 1:1).

Reakcje charakterystyczne naświetlonych i nienaświetlonych roztworów $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$

W czterech probówkach (ponumerowanych od 1 do 4) umieścić po około 3 cm^3 uprzednio sporządzonego roztworu $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. Roztwory w probówkach 1 i 2 pozostawić na działanie światła słonecznego (lub innego źródła światła, np. z rzutnika).

Następnie do probówek 1 i 3 dodać 2 cm^3 roztworu heksacyjanożelazianu(III) potasu ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) o stężeniu $0,03\text{ mol/dm}^3$, a do probówek 2 i 4 dodać szczyptę 1,10-fenantroliny. Obserwować zmiany zachodzące w naświetlonych i nienaświetlonych roztworach.

Resztę otrzymanego związku umieścić w opisanym pudełku przykrytym kartką papieru (jak na poniższym rysunku) i oddać razem z raportem.



Utylizacja odpadów

1. Niezużyty roztwór kwasu szczawowego można wylać do kanalizacji, rozcieńczając obficie bieżącą wodą.
2. Niezużyty roztwór nadtlenu wodoru należy ogrzać do wrzenia przez 5 minut, a następnie wylać do kanalizacji.
3. Roztwór zdekantowany z krysztalów trihydratu triszcawianożelazianu(III) potasu oraz resztki cieczy przemywających umieścić w pojemniku S.
4. Niezużyty roztwór heksacyjanożelazianu(III) potasu umieścić w pojemniku S.
5. Resztki roztworu azotanu(V) srebra umieścić w pojemniku „Odpady soli Ag^+ ”.
6. Roztwory z probówek (wraz z osadami) umieścić w pojemniku S.