

## Wprowadzenie

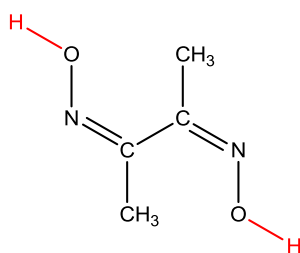
**Kompleksy chelatowe** stanowią klasę połączeń kompleksowych charakteryzujących się obecnością ligandów wielokleszczowych (polidentnych), czyli łączących się z atomem (jonem) centralnym za pomocą więcej niż jednego wiązania koordynacyjnego (mają więcej niż jeden atom ligandowy, bezpośrednio tworzący wiązanie z atomem lub jonem centralnym).

Kompleksy te są ważne ze względu na ich stabilność spowodowaną tworzeniem się trwałych pierścieni (najczęściej 5- i 6-członowych), a także ze względu na tzw. **efekt chelatowy** związany z przebiegiem reakcji powstawania tych związków (w czasie tych reakcji rośnie nieuporządkowanie w roztworze, tzn. zmiana entropii układu ma znak dodatni, co napędza przebieg reakcji).

Wśród chelatowych związków kompleksowych na szczególne wyróżnienie zasługuje grupa **chelatów wewnętrznych**, czyli związków kompleksowych nieposiadających ładunku (obojętnych elektrycznie). Brak wypadkowego ładunku jest wynikiem zsumowania się dodatniego ładunku jonu centralnego i ładunków ujemnych pochodzących od anionów.

Przykładem liganda tworzącego chelaty wewnętrzne jest **dimetyloglioksym**, zwany także odczynnikiem Czugajewa na cześć chemika, który zsyntezował ten związek i wprowadził do chemii analitycznej jako substancję do oznaczania jonów wielu metali.

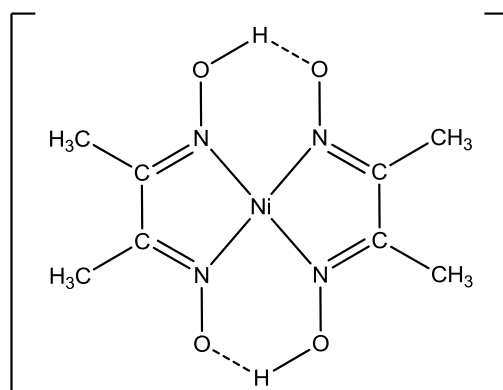
Dimetyloglioksym zapisuje się często w schematyczny sposób:  $H_2dmg$ . Zapis ten ma sugerować, że jest to związek o charakterze kwasowym, składający się z 2 atomów wodoru mogących ulegać dysocjacji oraz z anionu reszty kwasowej (zapisywanej skrótowo jako  $dmg^{2-}$ ). Poniżej przedstawiono wzór strukturalny dimetyloglioksymu; kolorem zaznaczono kwasowe atomy wodoru (te, które ulegają dysocjacji).



Wzór strukturalny dimetyloglioksymu

Dimetyloglioksym biorący udział w reakcji z jonem metalu, w której pełni funkcję liganda, odszczepia (oddysocjowuje) jeden atom wodoru, stając się tym samym anionem jednoujemnym o wzorze  $Hdmg^-$ . Niekiedy w reakcji powstawania chelatu z dimetyloglioksymem dodaje się zasady, która ułatwia odłączenie się atomu wodoru.

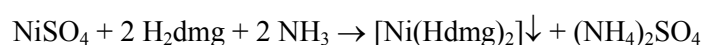
W niniejszym ćwiczeniu zajmiemy się syntezą bis(dimetylogliksymiano)niklu(II), czyli połączenia kompleksowego, w którym rolę jonu centralnego pełni kation niklu(II) ( $\text{Ni}^{2+}$ ), natomiast ligandami są dwa aniony dimetylogliksymianowe ( $\text{Hdmg}^-$ ). Poniżej podano strukturę tego związku.



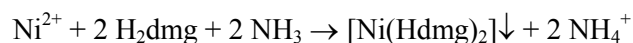
Wzór strukturalny bis(dimetylogliksymiano)niklu(II)

W strukturze bis(dimetylogliksymiano)niklu(II) występują wewnątrzcząsteczkowe **wiązania wodorowe** (zaznaczone linią przerywaną), dodatkowo stabilizujące cały związek.

Dla poprawnego przebiegu reakcji syntezy bis(dimetylogliksymiano)niklu(II) konieczne jest dodanie amoniaku ( $\text{NH}_3$ ), który jako związek zasadowy odrywa atom wodoru z dimetylogliksymu. Zachodzi reakcja o następującym zapisie cząsteczkowym:



oraz jonowym:

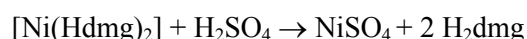


Bis(dimetylogliksymiano)nikiel(II)

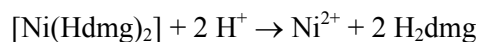
Chelaty wewnętrzne nie mają budowy jonowej, dlatego nie ulegają rozpuszczeniu w wodzie. W omawianej reakcji bis(dimetylogliksymiano)nikiel(II) tworzy się od razu jako różowy osad (patrz: rysunek obok) i nie jest konieczne przeprowadzanie krystalizacji. Chelaty wewnętrzne ulegają natomiast rozpuszczeniu w rozpuszczalnikach niepolarnych, takich jak chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) czy tetrachlorometan ( $\text{CCl}_4$ ).

Dimetylogliksym jest związkiem trudno rozpuszczalnym w wodzie i w reakcji korzysta się z jego roztworu sporządzonym w etanolu. Niestety, alkohol etylowy rozpuszcza także powstający chelat wewnętrzny niklu(II), co jest spowodowane słabszą polarnością etanolu w stosunku do wody. Wynika stąd, że w reakcji nie można zastosować dużego nadmiaru dimetylogliksymu, ponieważ etanol służący do jego rozpuszczenia mógłby rozpuścić także powstający produkt, przyczyniając się do zmniejszenia wydajności.

Bis(dimetyloglioksymiano)nikiel(II) rozтворя się także w kwasach. W wyniku takiej reakcji cząsteczka kwasu dostarcza atomu wodoru, co powoduje rozpad kompleksu i odtworzenie się nieskompleksowanych jonów niklu(II) oraz 2 cząsteczek dimetyloglioksymu:



a w formie jonowej:



Oznacza to, że obecność kwasu w środowisku reakcji powoduje zmniejszenie wydajności. Tymczasem na początku syntezy celowo zakwasza się dodatkowo roztwór soli niklu(II), by spowodować początkowe rozpuszczenie kompleksu. Ma to na celu zwiększenie rozpuszczalności związku w wodzie, co umożliwi bardzo powolne wytrącanie osadu w miarę dodawania dimetyloglioksymu i amoniaku. Powstały w ten sposób osad chelatu ma wyraźniejszą strukturę krystaliczną i jest czystszy (zawiera mniej zanieczyszczeń, np. fragmentów roztworu, biorących się ze zbyt nagłego wytrącania osadu). Wpływ na zwiększenie rozpuszczalności osadu ma także podwyższenie temperatury roztworu (większość związków, w tym  $[\text{Ni}(\text{Hdmg})_2]$  rozpuszcza się lepiej na gorąco niż na zimno).

Po dodaniu odczynnika Czugajewa oraz amoniaku należy doprowadzić do powolnego powstawania osadu, a następnie do zmniejszenia jego rozpuszczalności (poprzez ochłodzenie) tak, by cały związek  $[\text{Ni}(\text{Hdmg})_2]$  znalazł się w osadzie i aby wydajność preparatu była możliwie największa.

Bis(dimetyloglioksymiano)nikiel(II) jest kompleksem **homoleptycznym (izoleptycznym)**, ponieważ zawiera tylko jeden rodzaj ligandów. Przeciwnieństwem kompleksów homoleptycznych są kompleksy **heteroleptyczne**, zawierające różne rodzaje ligandów (np. kation tetraamina-dichlorokobaltu(III):  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ ).

Odczynnik Czugajewa znalazł dość szerokie zastosowanie w chemii analitycznej. Za jego pomocą wytrąca się osady chelatów wewnętrznych metali takich jak nikiel(II) ( $\text{Ni}^{2+}$ ), żelazo(II) ( $\text{Fe}^{2+}$ ) lub miedź(II) ( $\text{Cu}^{2+}$ ). Powstające związki są barwne, charakteryzują się dużą czystością i trwałością, dlatego w ich postaci oznacza się wymienione jony metali na drodze **analizy wagowej**. Analiza ta polega na możliwie całkowitym wytrąceniu jonu metalu w postaci danego związku, a następnie zważeniu powstałego osadu. Na podstawie tej masy oblicza się zawartość jonów metalu w próbce.

## Literatura

1. A. Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej*, wyd. PWN, Warszawa 2002, tom I (rozdz. 15. 1. – 15.2., 15.4. – 15.7.).
2. J. D. Lee, *Związła chemia nieorganiczna*, wyd. PWN, Warszawa 1997 (rozdz. 8.8. – 8.9.).
3. T. Lipiec, Z. S. Szmal, *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej*, wyd. PZWL, Warszawa 1996 (rozdz. 2.4.2.3., 2.5. punkt 1.).

**Zagadnienia do opracowania przed przystąpieniem do ćwiczenia**

1. Napisz w formie jonowej i cząsteczkowej równanie reakcji syntezy bis(dimetyloglioksymiano)niklu(II).
2. Narysuj wzory strukturalne dimetyloglioksymu i jego anionu oraz bis(dimetyloglioksymiano)niklu(II).
3. Wyjaśnij pojęcia: kompleks chelatowy, ligand polidentny, chelat wewnętrzny, kompleks homoleptyczny, kompleks heteroleptyczny.
4. Jakie warunki musi spełniać ligand, by mógł on tworzyć chelaty wewnętrzne?
5. Na podstawie wzoru strukturalnego kompleksu niklu(II) z dimetyloglioksymem napisz, jaką kleszczowość (dentność) ma ligand Hdmg<sup>-</sup>.
6. Dlaczego w reakcji syntezy [Ni(Hdmg)<sub>2</sub>] nie powinno stosować się zbyt dużego nadmiaru dimetyloglioksymu?
7. Wymień sposoby zwiększenia rozpuszczalności [Ni(Hdmg)<sub>2</sub>] w wodzie.
8. Napisz w formie cząsteczkowej i jonowej równanie reakcji roztwarzania [Ni(Hdmg)<sub>2</sub>] w kwasie siarkowym(VI). Wyjaśnij, dlaczego mimo zachodzenia tej reakcji, wprowadza się kwas siarkowy(VI) do mieszaniny reakcyjnej.
9. Omów zastosowanie odczynnika Czugaiewa w chemii analitycznej.
10. Podaj nazwy poniższych związków kompleksowych:
  - a. [CoCl(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sup>+</sup>
  - b. K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]
  - c. [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl

**Obliczenia do wykonania przed przystąpieniem do ćwiczenia**

- Zadanie 1.** Oblicz, jaka objętość stężonego kwasu siarkowego(VI) (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) o stężeniu procentowym 98% i gęstości 1,8361 g/cm<sup>3</sup> jest potrzebna do sporządzenia 50 cm<sup>3</sup> roztworu tego kwasu o stężeniu 1 mol/dm<sup>3</sup>.
- Zadanie 2.** Oblicz, jaka objętość stężonego roztworu amoniaku (NH<sub>3</sub>) o stężeniu procentowym 25% i gęstości 0,9101 g/cm<sup>3</sup> jest potrzebna do sporządzenia 50 cm<sup>3</sup> roztworu o stężeniu 2 mol/dm<sup>3</sup>.
- Zadanie 3.** Oblicz masę dimetyloglioksymu (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) potrzebną do sporządzenia 100 cm<sup>3</sup> roztworu etanolowego o stężeniu 2% i gęstości 0,789 g/cm<sup>3</sup>.
- Zadanie 4.** Oblicz teoretyczną masę bis(dimetyloglioksymiano)niklu(II), który powstanie w wyniku reakcji 1 g heptahydratu siarczanu(VI) niklu(II) (NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) z dimetyloglioksymem w środowisku amoniaku.

**Wykonanie**

Na wadze odważyć 1 g heptahydratu siarczanu(VI) niklu(II) ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), odważkę przenieść do wysokiej zlewki i rozpuścić w około  $100 \text{ cm}^3$  wody destylowanej.

Przygotować  $50 \text{ cm}^3$  roztworu kwasu siarkowego(VI) ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) o stężeniu  $1 \text{ mol/dm}^3$  (patrz: **zadanie 1.**),  $50 \text{ cm}^3$  roztworu amoniaku ( $\text{NH}_3$ ) o stężeniu  $2 \text{ mol/dm}^3$  (patrz: **zadanie 2.**) i  $100 \text{ cm}^3$  roztworu dimetylogliksymu ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ ) w alkoholu etylowym (etanolu  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) o stężeniu 2% (patrz: **zadanie 3.**).

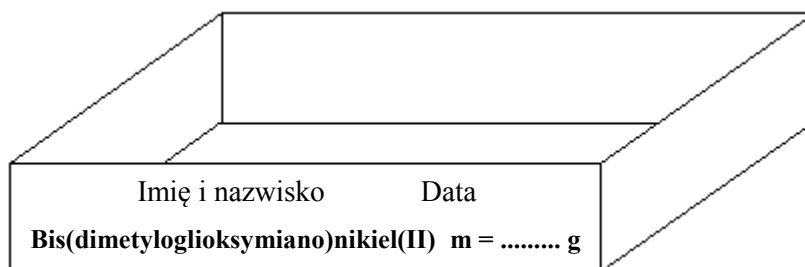
Wprowadzić  $12 \text{ cm}^3$  przygotowanego roztworu kwasu siarkowego(VI) ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) o stężeniu  $1 \text{ mol/dm}^3$  do zlewki zawierającej roztwór soli niklu. Zakwaszony roztwór siarczanu(VI) niklu(II) ogrzać do temperatury około  $80^\circ\text{C}$  (sprawdzić termometrem).

Do ogrzanego roztworu dodawać porcjami  $60 \text{ cm}^3$  etanolowego roztworu dimetylogliksymu o stężeniu 2%, mieszając w trakcie bagietką. Następnie, kontynuując mieszanie roztworu, dodawać do niego kroplami roztwór amoniaku ( $\text{NH}_3$ ) o stężeniu  $2 \text{ mol/dm}^3$ , aż do wystąpienia wyraźnego jego zapachu wydzielającego się ze zlewki. Zlewkę z wytrąconym osadem przykryć szkiełkiem zegarkowym i łagodnie ogrzewać przez około pół godziny.

Po oziębieniu roztworu odsączyć osad, a w przesączu sprawdzić całkowitą strącenia przez dodanie niewielkiej ilości 2% roztworu dimetylogliksymu i dodatkowe zalkalizowanie roztworem amoniaku. Osad przemyć ciepłą wodą (o temperaturze  $60^\circ\text{C}$ ) do całkowitego wymycia jonów siarczanowych(VI) ( $\text{SO}_4^{2-}$ ).

Wymycie jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  sprawdzić pobierając kroplę wody przemywającej do probówki i dodając roztworu  $\text{BaCl}_2$  (przygotowanego przez rozpuszczenie szczypty  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  w  $3 \text{ cm}^3$  wody). Wytrącenie białego osadu świadczy o obecności jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  i o konieczności kontynuowania przemywania. Sączek z przemytym osadem 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 4.** Otrzymany preparat przenieść do opisanego pudełka (jak na poniższym rysunku) i oddać wraz z raportem.



### Utylizacja odpadów

1. Niezużyty roztwór kwasu siarkowego(VI) należy obficie rozcieńczyć bieżącą wodą i dopiero po rozcieńczeniu można wylać do kanalizacji, spłukując wodą z kranu.
2. Niezużyty roztwór amoniaku umieścić w pojemniku W-Z.
3. Niezużyty roztwór dimetyloglioksymu umieścić w pojemniku O.
4. Osady siarczanu(VI) baru (po sprawdzeniu całkowitości wytrącenia) umieścić w pojemniku S.
5. Przesącz po odsączeniu bis(dimetyloglioksymiano)niklu(II), niezawierający jonów niklu(II), umieścić w pojemniku S.