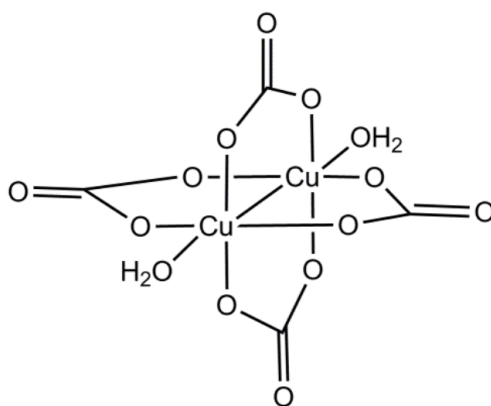


Wprowadzenie

Związki kompleksowe to połączenia, w których daje się wyróżnić **atom (jon) centralny** oraz cząsteczki lub jony z nim związane, zwane **ligandami**. W najprostszym przypadku związek kompleksowy zawiera jeden atom lub jon centralny i wówczas jest nazywany kompleksem **jednordzeniowym**. Istnieją jednak połączenia kompleksowe zawierające więcej niż jeden atom (jon) centralny, zwane kompleksami **wielordzeniowymi**. Przykładem kompleksu dwurdzeniowego jest diakwatetrakis(μ -octano)dimiedź(II) o wzorze $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_4]$. Poniżej przedstawiono strukturę tego związku, porównywaną często z kształtem „koła łopatkowego” (z ang. *paddle wheel*).



Struktura diakwatetrakis(μ -octano)dimiedzi(II)

W cząsteczce tego obojętnego elektrycznie kompleksu występują dwa jony centralne – są to jony miedzi(II) (Cu^{2+}). Każdy z nich łączy się z 6 innymi obiektami, dokładnie rzecz biorąc z 5 ligandami oraz z jednym jonem metalu (z drugim jonem centralnym). Obiekty te rozmieszczone są w przybliżeniu w układzie oktaedrycznym (tzn. w wierzchołkach ośmiościanu foremnego – bipiramidy tetragonalnej).

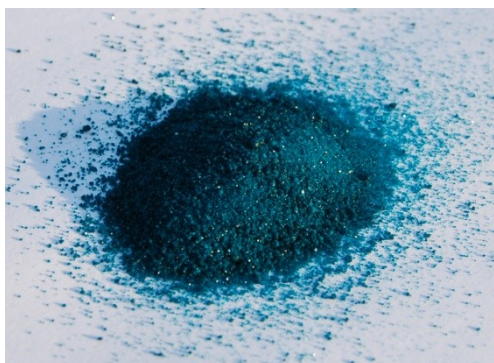
Diakwatetrakis(μ -octano)dimiedź(II) jest **heteroleptycznym** związkiem kompleksowym, ponieważ zawiera różne rodzaje ligandów: ligandy akwa (H_2O) i ligandy octanowe (CH_3COO^-). Przeciwnieństwem kompleksów heteroleptycznych są kompleksy **homoleptyczne (izoleptyczne)**, zawierające tylko jeden typ ligandów.

Spośród 6 ligandów w omawianym kompleksie występują dwa „normalne” ligandy akwa (przyłączone do jednego centrum metalicznego) oraz cztery ligandy octanowe, które „spinają” jony centralne, tzn. łączą się z oboma jonami Cu^{2+} . Ligandy takie nazywamy **mostkowymi (mostkującymi)** i wyróżniamy we wzorze oraz w nazwie grecką literą μ (*mi*). Ligandy mostkujące traktowane są jako ligandy złożone, stąd liczbę tych ligandów podaje się z użyciem liczebników zwielokrotniających (bis, tris, tetrakis, pentakis etc.).

Wzór omawianego związku można zapisać alternatywnie jako $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ celem podkreślenia faktu, że jest to kompleks dwurdzeniowy, a ligandy octanowe pełnią rolę mostków.

We wzorze strukturalnym widać zaznaczone wiązanie pomiędzy jonami miedzi. Nie jest to sytuacja typowa (jony metali raczej nie tworzą ze sobą wiązań). Jednak ze względu na niewielką odległość jonów miedzi (uwarunkowaną obecnością ligandów mostkujących), ich chmury elektronowe nakładają się, co jest warunkiem koniecznym do utworzenia wiązania chemicznego. Nakładaniu ulegają elektrony typu d , stąd wiązanie Cu–Cu ma charakter rzadko występującego **wiązania δ** . Dowody na istnienie tego wiązania daje np. pomiar właściwości magnetycznych tego związku (ma on słabsze właściwości magnetyczne, niż gdyby tego wiązania nie było, co jest dowodem na uwspólnianie elektronów atomów miedzi i tworzenie między nimi wiązania).

Wspomniano już, że geometria obu centrów (rdzeni) metalicznych nie jest idealnie oktaedryczna. Wiązania z ligandami octanowymi są nieco skrócone, a wiązania z atomem Cu oraz z cząsteczką H_2O – nieco wydłużone. Taka deformacja struktury, zwana **efektem Jahna-Tellera**, jest typowa dla oktaedrycznych związków kompleksowych miedzi(II) (a także kompleksów niektórych pozostałych metali).

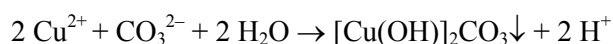


Diakwatetrakis(μ -octano)dimiedź(II)

Diakwatetrakis(μ -octano)dimiedź(II) – zielono-niebieskie ciało stałe (patrz: rysunek obok) – powstaje w dwuetapowej sekwencji reakcji. W pierwszym etapie z siarczanu(VI) miedzi(II) (CuSO_4) i węglanu sodu (Na_2CO_3) otrzymuje się osad **hydroksosoli** miedzi(II), czyli soli, w której występują jony OH^- . Powstaje węglan hydroksomiedzi(II), którego wzór można zapisać albo jako $[\text{Cu}(\text{OH})]_2\text{CO}_3$, albo jako $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$. Zachodzi zatem reakcja w formie cząsteczkowej:



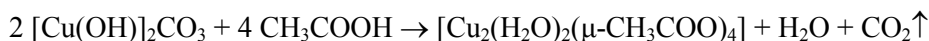
a w formie jonowej:



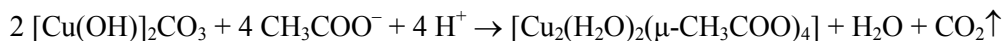
Powstały osad przemywa się za pomocą roztworu amoniaku, który jako słaba zasada zobojętnia powstający kwas siarkowy(VI) (jony H^+).

Hydroksosole powstają także jako produkt niecałkowitego zobojętnienia wodorotlenku za pomocą kwasu (tzn. w sytuacji, gdy zastosuje się niedomiar kwasu w stosunku do wodorotlenku). W naszym przypadku powstawanie hydroksosoli jest związane z **hydrolizą** węglanu sodu – roztwór tej soli ma odczyn wyraźnie zasadowy i dlatego jest możliwe częściowe wytrącenie wodorotlenku.

Drugi etap polega na rozтворzeniu osadu węglanu hydroksomiedzi(II) w roztworze kwasu octowego. Roztwór ten dostarcza potrzebnych ligandów octanowych. Zachodzi reakcja:



a w formie jonowej:



Powstawanie tlenku węgla(IV) jako produktu gazowego drugiego etapu syntezy jest typowe dla reakcji osadów węglanów z kwasami (np. kwasem octowym).

Diakwatetrakis(μ -octano)dimiedź(II) to związek ważny ze względów historycznych. Badania nad jego właściwościami, zwłaszcza magnetycznymi, stały się podwaliną do współczesnej nauki o magnetyzmie związków kompleksowych. Był również stosowany już od czasów starożytnych jako barwnik oraz środek grzybobójczy (fungicyd) do ochrony roślin. Współcześnie zaś wykorzystuje się go jako katalizatora w chemii organicznej (służy m.in. do syntezy alkinów z dwoma wiązaniami potrójnymi w układzie sprzężonym, tzw. alka-1,3-dynów).

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, *Zwięzła chemia nieorganiczna*, wyd. PWN, Warszawa 1997 (rozdz. 8.8 – 8.9., 6.12.5.).

Zagadnienia do opracowania przed przystąpieniem do ćwiczenia

1. Napisz w formie cząsteczkowej i jonowej równania reakcji zachodzących w trakcie syntezy diakwatetrakis(μ -octano)dimiedzi(II).
2. Jaką rolę w niniejszej syntezie pełni amoniak?
3. Narysuj wzór strukturalny diakwatetrakis(μ -octano)dimiedzi(II) i wskaż na nim: jony centralne, ligandy, ligandy mostkujące, krótkie wiązania Cu–O, długie wiązania Cu–O oraz wiązanie δ .
4. Wyjaśnij pojęcia: kompleks jednordzeniowy, kompleks wielordzeniowy, kompleks homoleptyczny, kompleks heteroleptyczny.
5. Czym są hydroksosole i w jakich reakcjach powstają?
6. Wyjaśnij, na czym polega efekt Jahna-Tellera i jakie związki go wykazują.
7. Wymień zastosowania diakwatetrakis(μ -octano)dimiedzi(II).
8. Podaj nazwy poniższych związków kompleksowych:
 - a. $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^+$
 - b. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
 - c. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$

Obliczenia do wykonania przed przystąpieniem do ćwiczenia

Zadanie 1. Oblicz masę dekahydratu węglanu sodu ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), który przereaguje z 10 g pentahydratu siarczanu(VI) miedzi(II) ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) z utworzeniem zasadowego węglanu miedzi(II) (węglanu hydroksomiedzi(II)) o wzorze $[\text{Cu}(\text{OH})_2]\text{CO}_3$.

Zadanie 2. Oblicz, jaka objętość stężonego roztworu kwasu octowego (CH_3COOH) o stężeniu procentowym 80% i gęstości $1,0700 \text{ g/cm}^3$ jest potrzebna do reakcji z węglanem hydroksomiedzi(II) ($[\text{Cu}(\text{OH})_2]\text{CO}_3$) powstałym z 10 g pentahydratu siarczanu(VI) miedzi(II) ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Zadanie 3. Oblicz teoretyczną masę diakwatetrakis(μ -octano)dimiedzi(II) $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$, która powstanie w wyniku reakcji 10 g pentahydratu siarczanu(VI) miedzi(II) ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) z odpowiednią ilością węglanu sodu i kwasu octowego.

Wykonanie

Na wadze odważyć 10 g pentahydratu siarczanu(VI) miedzi(II) ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), odważkę przenieść do zlewki, dodać 100 cm^3 wody destylowanej i ogrzać do temperatury około 60°C . Otrzymany roztwór przesączyć przez lejek z sączkiem karbowanym do zlewki o pojemności 250 cm^3 .

Na wadze odważyć obliczoną w **zadaniu 1.** ilość dekahydratu węglanu sodu ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), odważkę przenieść do zlewki i rozpuścić w 50 cm^3 wody.

Otrzymany roztwór węglanu sodu dodawać, cały czas mieszając, do przygotowanego uprzednio roztworu CuSO_4 .

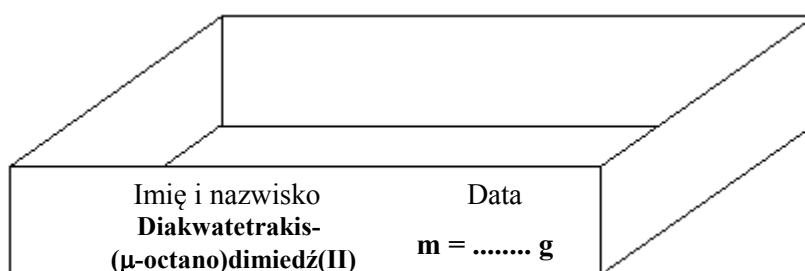
Wytrącony osad odsączyć i przemyć wielokrotnie (około 10 – 15 razy) gorącą wodą destylowaną. Przemywanie prowadzić aż do usunięcia jonów siarczanowych(VI) (SO_4^{2-}). Należy w tym celu wykonać próbę z chlorkiem baru (BaCl_2): na szkiełko zegarkowe pobrać 3 krople przesącza i dodać 3 krople roztworu BaCl_2 (roztwór przygotować przez rozpuszczenie szczypty $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w 3 cm^3 wody). Jeśli pojawi się białe zmętnienie lub osad, świadczy to o tym, że należy kontynuować przemywanie wodą.

Przemyty osad przenieść do zlewki o pojemności 100 cm^3 i dodać do niego 60 cm^3 wody, a następnie $0,4 \text{ cm}^3$ stężonego roztworu amoniaku (NH_3). Wymieszać zawartość zlewki, a następnie, po opadnięciu ciała stałego na dno zlewki, zdekantować ciecz nad osadu. Powtórzyć trzykrotnie dodawanie do osadu 60 cm^3 wody i $0,4 \text{ cm}^3$ stężonego roztworu NH_3 .

Do osobnej zlewki wprowadzić 35 cm³ wody destylowanej i ogrzać ją do temperatury 60°C. Do ogrzanej wody dodać następnie obliczoną w **zadaniu 2.** objętość stężonego roztworu kwasu octowego (CH₃COOH).

Do otrzymanego roztworu kwasu octowego dodawać porcjami osad czterokrotnie przemyty wodą z dodatkiem amoniaku. Po wymieszaniu zawartości zlewki za pomocą bagietki osad natychmiast przesączyć 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. Osady siarczanu(VI) baru (po sprawdzeniu całkowitości odmycia jonów SO₄²⁻) umieścić w pojemniku S.
2. Resztki ciecży użytej do przemywania osadu węglanu hydroksomiedzi(II) umieścić w pojemniku S.
3. Roztwory zawierające amoniak (po przemywaniu osadu węglanu hydroksomiedzi(II)) umieścić w pojemniku W-Z.
4. Przesącz po przesączeniu diakwatetrakis(μ -octano)dimiedzi(II) umieścić w pojemniku S.