

Oktaedarski kompleks

Anorganska kemija 2

Seminar

Zadatak 1.

- Željezov(II) klorid tetrahidrat otopljen je u smjesi piridina i vode i u otopinu je dodan amonijev tiocijanat. Iz otopine stajanjem kristalizira žuti produkt čiji je sastav određen na sljedeći način: 0,5000 g uzorka kompleksa otopljeno je u 50 mL 0,1000 mol dm⁻³ otopine HCl i suvišak kiseline je titriran s 0,1000 mol dm⁻³ otopinom NaOH. Utrošeno je 9,1 mL. Druga odvaga uzorka kompleksa (0,5000 g) otopljena je u 50 mL 3 mol dm⁻³ otopine amonijaka, zatim je zakiseljena i dodano je 50 mL 0,1000 mol dm⁻³ otopine AgNO₃ i par kapi Fe(III) indikatora. Suvišak Ag⁺ iona titriran je 0,1000 mol dm⁻³ otopinom amonijevog tiocijanata do pojave smeđecrvene boje. Utrošeno je 29,50 mL. Ostatak do 100% odgovara sadržaju željeza.
- a) Napišite reakciju nastajanja kompleksa. Nazovite kompleks po pravilima anorganske nomenklature i nacrtajte njegovu strukturnu formulu.
- b) Kakav ligand je tiocijanat s obzirom na način vezanja?

Zadatak 2.

- Vodenoj otopini bakrovog(II) sulfata dodana je pri sobnoj temperaturi otopina etilendiamina, a zatim, uz snažno miješanje, vodena otopina barijevog tiocianata. Nastali bijeli talog je odfiltriran, a vodena otopina uparena uz sniženi tlak iznad bezvodnog kalcijevog klorida. Nastali produkt je prekrizaliziran iz vrućeg metanola i dobiveni su ljubičastoplavi prizmatski kristali. Rentgenskom strukturnom analizom ustanovljeno je da kompleks kristalizira u triklinskom sustavu s parametrima jedinične ćelije $a = 735 \text{ pm}$, $b = 936 \text{ pm}$, $c = 659 \text{ pm}$, $\alpha = 86,56^\circ$, $\beta = 113,23^\circ$, $\gamma = 125,8^\circ$ i $Z = 1$, dok gustoća iznosi $1,51 \text{ g cm}^{-3}$. Koordinacijski broj bakra u navedenom kompleksu je 6.
- Napišite jednadžbu reakcije dobivanja kompleksa bakra. Poznata su dva geometrijska izomera ovog kompleksa. Kod jednog od izomera dolazi do deformacije oktaedarske geometrije, duljina veza liganada koji zauzimaju aksijalni položaj veća je od duljine veza liganada u ekvatorijalnoj ravnini. Nacrtajte njegovu strukturnu formulu. Objasnite zašto dolazi do navedene deformacije? (Odgovor mora sadržavati odgovarajući prikaz cijepanja d -orbitala u kristalnom polju s odgovarajućim razmještajem elektrona i oznakama orbitala.) Kod drugog izomera nije uočena navedena deformacija, nacrtajte njegovu strukturnu formulu. Nazovite kompleks po pravilima anorganske nomenklature. Potencijalno kod navedenog kompleksa bakra moguć je još jedan tip izomerije. Objasnite! Možete li kod ovog kompleksa primijeniti HSAB princip?

Zadatak 3.

- U rastaljeni kalijev tiocijanat dodana je kromova stipsa (molarni omjer 6:1), a potom je smjesa ostavljena da se hladi. Ohlađena crveno ljubičasta smjesa otopljena je u etanolu. Neotopljeni kalijev sulfat je profiltriran, a tamnocrvena otopina je uparena i izoliran je crveni kristalni produkt **A**, koji je osušen i vagnut. Tako dobiveni crveni kompleks kroma **A** otopljen je u vodi i u otopinu je dodana smjesa piridina i razrijeđene klorovodične kiseline. Gotovo odmah nastaje crveno ljubičasti kompleks kroma **B**. Reakcija ide kvantitativno. Kemijskom analizom kompleksa **B** dobiveni su ovi podaci:
- Uzorku (0,1096 g) dodana je otopina natrijevog hidroksida i sve je zagrijano toliko da izađe piridin. Preostalom sadržaju dodana je bromna voda i smjesa je kuhana dok nije istjeran suvišak broma. Otopina je zakiseljena klorovodičnom kiselinom, dodana je otopina barijevog klorida i dobiveno 0,2333 g barijevog sulfata. Uzorak (0,2193 g) je otopljen u vodi, dodan je natrijev hidroksid i nastali zeleni talog je profiltriran. Talog je otopljen u razrijeđenoj sumpornoj kiselinu, otopini je dodan kalijev bromat, klorovodična kiselina i kalijev jodid. Izlučeni jod titriran je otopinom natrijevog tiosulfata ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$). Za titraciju je utrošeno 10 mL otopine. Kompleks **B** kristalizira kao monohidrat, a kompleks **A** kao tetrahidrat. Kompleksi **A** i **B** razlikuju se samo u kationu.

• Napišite:

- a) Molekulske i strukturne formule kompleksa **A** i **B**.
- b) Ime kompleksa **A** i **B** prema pravilima anorganske nomenklature
- c) Reakcije preparacije kompleksa **A** i **B**
- d) Jednadžbe reakcija upotrijebljivih u analizi
- e) Nacrtajte shemu *d*-nivoa iona kroma (u kompleksu **B**) prema teoriji ligandnog polja s razmještajem elektrona u njima
- f) Kakva magnetska svojstva očekujete kod kompleksa **B**?

Zadatak 4.

- U otopinu kalijevog dikromata uveden je sumporov dioksid sve dok otopina nije promijenila boju, a potom je zagrijana do vrenja. U vruću otopinu polagano je dodavana otopina amonijaka, što je dovelo do nastanka zelenog kromovog(III) hidroksida. Hidroksid je odfiltriran i ispran vrućom vodom, a zatim je otopljen u kiselini. Otopina je uparena do suha i na kruti ostatak je dodana vruća otopina kalijevog cijanida. Hlađenjem iz otopine kristalizira žuti kompleks kroma. Sastav kompleksa određen je na sljedeći način:
- 0,1314 g uzorka kompleksa otopljeno je u sumpornoj kiselini i smjesa je podvrgnuta destilaciji. Destilat je neutraliziran natrijevim hidroksidom i titriran otopinom AgNO_3 ($c = 0,1012 \text{ mol dm}^{-3}$) uz I^- kao indikator, do pojave zamućenja. Utrošak je iznosio $11,95 \text{ cm}^3$. Druga odvaga kompleksa (0,1013 g) otopljena je u vodi i dodatkom otopine amonijaka istaložen je kromov(III) hidroksid, koji je odfiltriran i u filtrat je dodana sumporna kiselina. Filtrat je uparen do suha i nastali talog kalijevog sulfata vagnut. Dobiveno je 0,081 g taloga. Sadržaj kroma može se izračunati iz razlike do 100%. Napišite molekulsku i nacrtajte strukturnu formulu kompleksa.
- Napišite jednadžbu reakcije dobivanja kompleksa i nazovite ga po pravilima anorganske nomenklature. Prikažite cijepanje d -orbitala metala pod utjecajem ligandnog polja s odgovarajućim razmještajem elektrona. Usporedite magnetska svojstva opisanog kompleksa kroma i kompleksa željeza(II) analognog sastava.

Zadatak 5.

- Poredajte sljedeće komplekse prema rastućoj vrijednosti Δ_o : $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ i $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Objasnite svoj odgovor.