

Sc, Ti, V, Cr

Anorganska kemija 2

Seminar

Zadatak 1.

- Za kemiju titanija nižih oksidacijskih stanja karakteristična su tri oksida. Oksid **A** titanija(II) nestehiometrijskog sastava može se dobiti redukcijom titanijevog dioksida vodikom pri temperaturi od 2000 °C. Kristalizira po tipu slagaline natrijevog klorida s parametrom jedinične ćelije $a = 418 \text{ pm}$ i ima gustoću $5,68 \text{ g cm}^{-3}$. Magnetokemijska mjerenja su pokazala da se radi o slabo paramagnetičnoj supstanciji. Na temperaturi od oko 200 °C prelazi u tamnoljubičasti oksid **B**, koji sadrži 66,66% titanija. Kristalizira po tipu korunda, a može se dobiti i reakcijom titanijevog dioksida s elementarnim titanijem pri temperaturi od oko 1600 °C. Zagrijavanjem oksida **A** pri temperaturi od 250 °C do 350 °C nastaje oksid **C**, a koji sadrži 64,22% titanija. Kristalizira u monoklinskom sustavu s parametrima jedinične ćelije $a = 975,0 \text{ pm}$, $b = 380,0 \text{ pm}$, $c = 952,0 \text{ pm}$, $\beta = 91,92^\circ$, a $Z = 4$. Gustoća iznosi $4,21 \text{ g cm}^{-3}$. Zagrijavanjem oksida **C** iznad 350 °C nastaje titanijev dioksid. Napišite reakcije dobivanja navedenih oksida.

Zadatak 2.

- Alkokso kompleksi titanija(IV) su polimerne molekule u kojima alkokso anion može biti vezan tako da premosti dva ili tri titanijeva iona ili je vezan kao terminalni. Nacrtajte strukturnu formulu titanijevog metokso kompleksa.

Zadatak 3.

- Redukcijom vanadijevog(V) oksida nastaje tamnoplavi, amfoterni oksid vanadija za koji je ustanovljeno da kristalizira po tipu rutila. Međutim, za razliku od rutila gdje su metal-kisik veze jednake duljine, nađeno je da je jedna veza vanadij-kisik znatno kraća od preostalih vanadij-kisik veza.
- Kratka veza vanadij-kisik nađena je i u kompleksnom spoju vanadija koji je priređen na sljedeći način: smjesa vanadijevog(V) oksida, sumporne kiseline, etanola i vode zagrijavana je sve do promjene boje otopine iz zelene u modru. U tako dobivenu otopinu dodan je pentan-2,4-dion i otopina natrijevog karbonata. Nastali plavozeleni kompleks sadrži 19,22% vanadija, 45,29% ugljika, 5,32% vodika i 30,18% kisika.
- Napišite molekulsku formulu kompleksa i nacrtajte njegovu strukturnu formulu. Napišite jednadžbe reakcija do kojih dolazi tijekom pripreve kompleksa. Zašto se u otopinu dodaje natrijev karbonat? Kod opisanog kompleksa ustanovljeno je postojanje trans utjecaja okso liganda. Objasnite! Nazovite kompleks po pravilima anorganske nomenklature.

Zadatak 4.

- Zagrijavanjem smjese koncentrirane sumporne kiseline, etanola i vanadijevog(V) oksida nastaje tamnoplava otopina. Kada se u otopinu doda 1-fenilbutan-1,3-dion i smjesa neutralizira otopinom amonijaka nastaje zelena supstancija za koju je na osnovi rezultata kemijske analize ustanovljeno sljedeće: uzorak kompleksa (0,1534 g) zagrijavan je u atmosferi kisika do konstantne mase, a što je rezultiralo nastankom narančastog oksida vanadija (0,0358 g). Spaljivanjem uzorka metodom elementne mikroanalize ustanovljeno je da sadži 61,81% ugljika i 4,65% vodika. Na osnovi navedenih podataka napišite odgovarajuće jednadžbe kemijskih reakcija. Napišite formulu iona vanadija koji nastaje otapanjem vanadijevog(V) oksida u jako kiselj vodenoj otopini i formulu iona vanadija dobivenog redukcijom otopine etanola. Koje su karakteristične boje tih iona? Nacrtajte strukturnu formulu kompleksa i nazovite ga po pravilima anorganske nomenklature. Prikažite jednadžbama reakcija otapanje vanadijevog(V) oksida u kiselinama, odnosno lužinama.

Zadatak 5.

- Vanadilov sulfat otopi se u sumpornoj kiselini i smjesa se razrijedi vodom. Potom se otopina podvrgne elektrolitičkoj oksidaciji. Nakon što je reakcija gotova, a što se vidi po promjeni boje otopine iz plavozelene u žutu, u otopinu se doda amonijev sulfat i sve se zagrije. Nakon par dana kristalizira narančasta supstancija. Koordinacijski poliedar oko vanadija je oktaedar kisikovih atoma. Dva atoma kisika potječu od molekula vode koje su u *cis* položaju u ekvatorijalnoj ravnini, dva atoma su okso kisikovi atomi i dva atoma kisika potječu od liganada vezanih na atom vanadija.
- Termogravimetrijskom analizom ustanovljeno je da su u sastavu kompleksa različito vezane molekule vode. Tako je ustanovljeno da 0,1267 g uzorka pri 100 °C gubi na masi 0,0059 g, a pri 200 °C 0,01183 g. Radi se o elektrolitu tipa 3:1. Ligand koji ulazi u sastav kompleksa s vodenom otopinom barijevog klorida daje bijeli talog i tetraedarske je građe.
- Navedite primjer kompleksa u kojem je taj ligand vezan kao didentatni ligand. Napišite jednadžbu reakcije dobivanja opisanog kompleksa i nacrtajte njegovu strukturnu formulu.

Zadatak 6.

- Reakcijom tionil-klorida i oksobis(pentan-2,4-dionato)vanadija(IV) u diklormetanu nastaje kompleks vanadija(IV) u kojem je koordinacijski broj vanadija šest, a monodentatni ligandi vezani su u *trans* položaju. Kemijskom analizom je ustanovljeno da kompleks sadrži 37,53% ugljika, 4,41% vodika, 22,15% klora i 15,92% vanadija, a ostatak do 100% je sadržaj kisika. Napišite jednadžbu reakcije i nacrtajte strukturnu formulu kompleksa. Nazovite ga po pravilima anorganske nomenklature i objasnite ulogu tionilovog klorida.
- Kompleks vanadija opisan pod a) reagira s antimonovim pentakloridom i pentan-2,4-dionom u octenokiseljoj otopini i daje sol koja je 1:1 elektrolit. Rendgenskom strukturnom analizom je ustanovljeno da su parametri jedinične ćelije $a = 14,167 \text{ \AA}$, $b = 18,774 \text{ \AA}$, $c = 19,670 \text{ \AA}$, $Z = 8$ i $\rho = 1,734 \text{ g cm}^{-3}$. Kompleksna sol građena je od kompleksnog kationa vanadija(IV) u kojem je vanadij okružen samo didentatnim ligandima i kompleksnog aniona antimona(V) koordiniranog monodentatnim ligandima. Koordinacijski broj antimona i vanadija je isti. Kemijskom analizom je ustanovljeno da produkt sadrži 26,4% ugljika, 3,1% vodika, 31,2% klora, 17,8% antimona i 7,5% vanadija. Ostatak do 100% je sadržaj kisika. Napišite formulu kompleksne soli i nazovite spoj po pravilima anorganske nomenklature. Nacrtajte strukturnu formulu kompleksnog kationa.

Zadatak 7.

- Reakcijom kompleksa akva(etilendiamin)diperoksokroma(IV) i amonijevog vodikovog difluorida uz dodatak 49% vodene otopine HF nastaje bistra plava otopina, koja se profiltrira od male količine zelenog kompleksa (A) koji nastaje kao sporedni produkt reakcije. U bistru otopinu doda se metanol i gotovo momentalno nastaje plavi kristalni produkt, kompleks (B). Magnetokemijskim mjerenjem je ustanovljeno da je došlo do promjene oksidacijskog broja kroma u produktima (A) i (B) u odnosu na ishodan kompleks. Koordinacijski broj kroma je identičan u produktima (A) i (B), radi se o kompleksnim solima koje su elektroliti tipa 3:1 (A) odnosno 1:1 (B). Kemijskom analizom je ustanovljeno da kompleksni anion produkta (A) sadrži 31,33% kroma i 68,67% fluora dok kompleksni anion produkta (B) sadrži 12,77% ugljika, 4,29% vodika, 27,64% kroma, 14,90% dušika i 40,40% fluora. Oba kompleksa sadrže identičan kation koji nastaje i kada dolazi do redukcije razrijeđene dušične kiseline cinkom. Napišite jednadžbu redukcije dušične kiseline! Na osnovi navedenih podataka:
 - a) Napišite molekulske formule kompleksnih soli (A) i (B).
 - b) Napišite jednadžbu reakcije njihova dobivanja.
 - c) Nacrtajte strukturne formule kompleksnih aniona kao i strukturnu formulu ishodnog kompleksa.
 - d) Nazovite kompleksne soli po pravilima anorganske nomenklature.
 - e) Kako je na osnovi magnetokemijskih mjerenja ustanovljeno da je došlo do promjene oksidacijskog broja? Objašnjenje mora sadržavati i odgovarajuće prikaze cijepanja d-orbitala pod utjecajem kristalnog polja liganada.

Zadatak 8.

- Reakcijom amonijevog kromata s 30% otopinom vodikovog peroksida, uz dodatak kalijevog hidroksida, pri sobnoj temperaturi nastaje crvenosmeđa obojena kompleksna sol s O_2^{2-} ionima kao ligandima. Radi se o paramagnetičnoj supstanciji **A** dodekaedarske strukture koja je 3:1 elektrolit. Kemijskom analizom je ustanovljeno da sadrži 17,95% dušika, 5,19% vodika i 22,1% kroma. Razlika do 100% odgovara sadržaju kisika. Ako se reakcija provodi pri temperaturi od 50 °C i potom reakcijska smjesa ohladi na 0 °C nastaje smeđa kristalna supstancija, kompleks **B**. Ne radi se o elektrolitu, koordinacijski broj kroma je 7. Kemijskom analizom je ustanovljeno da sadrži 25,15% dušika, 5,43% vodika, 31,11% kroma i 38,29% kisika. Na kromov atom koordinirani su didentatni i monodentatni ligandi. Napišite molekulske i strukturne formule kompleksa! Je li Vam poznat još koji perokso kompleks kroma (VI), (V) ili (IV)? Napišite njihove molekulske i strukturne formule. Kako se O_2^{2-} sve može vezati kao ligand?

Zadatak 9.

- U literaturi su opisana tri spoja kroma(VI), koji spadaju u skupinu dioksohalogenida. Radi se o spojevima s izraženim oksidacijskim djelovanjem, a s vodom reagiraju dajući okso anion kroma(VI) i odgovarajuću halogenovodičnu kiselinu. Najbolje istraženi dioksohalogenid kroma(VI), **A**, može se dobiti zagrijavanjem smjese kalijevog dikromata i kalijevog klorida sa suviškom koncentrirane sumporne kiseline. Napišite jednadžbu reakcije dobivanja spoja **A** i obrazložite zašto se reakcija odvija uz suvišak sumporne kiseline. Napišite reakciju spoja **A** s vodom.
- Spoj **A** je pogodna ishodna supstancija za pripravu alkokso spojeva kroma(VI). Tako u reakciji spoja **A** i etanola u tetraklormetanu nastaje zelena praškasta supstancija **B**. Kemijskom analizom je ustanovljeno da sadrži 20,27% kroma, 13,82% klor, 28,07% ugljika i 6,63% vodika, a razlika do 100% odgovara sadržaju kisika. Također je ustanovljeno da je u reakciji došlo do zamjene samo jednog halogenidnog iona alkoksidnim, te da se radi o solvatu koji zagrijavanjem gubi etanol. Zagrijavanjem 0,3166 g uzorka spoja **B** ustanovljen je gubitak mase od 0,1132 g. Napišite kemijsku formulu spoja **B** i pretpostavite njegovu strukturnu formulu.