



PRAKTIKUM ANORGANSKE KEMIJE

Upute za internu upotrebu

(za studente: Integriranog preddiplomskog i diplomskog studija biologija i kemija,
Integriranog preddiplomskog i diplomskog studija fizika i kemija)

Prof. dr. sc. Zora Popović

Doc. dr. sc. Željka Soldin

Dr. sc. Marijana Đaković

Zagreb

2012.

SADRŽAJ

U V O D	III
1. BEZVODNI HALOGENIDI METALA	1
1.1. Priprava bakrova(I) klorida, CuCl	6
1.2. Priprava bakrova(I) jodida, CuI	8
1.3. Priprava bezvodnog željezova(III) klorida, FeCl ₃	9
1.4. Priprava amonijeva heksakloroplumbata(IV), (NH ₄) ₂ [PbCl ₆]	11
2. ACETATI METALA	13
2.1. Priprava olovova(IV) acetata, [Pb(OCOCH ₃) ₄]	16
2.2. Priprava bazičnog cinkova acetata, [Zn ₄ O(OCOCH ₃) ₆]	17
2.3. Priprava diakvatetrakis(μ -acetato)dibakra(II), [Cu(OCOCH ₃) ₂ (H ₂ O)] ₂	19
3. OKSALATNI KOMPLEKSI METALA	20
3.1. Priprava kalijeva tris(oksalato)kromata(III) trihidrata, K ₃ [Cr(C ₂ O ₄) ₃] \cdot 3H ₂ O	25
3.1.1. <i>Određivanje sastava kompleksa K₃[Cr(C₂O₄)₃]\cdot3H₂O</i>	26
3.2. Priprava kalijeva tris(oksalato)ferata(III) trihidrata, K ₃ [Fe(C ₂ O ₄) ₃] \cdot 3H ₂ O	28
3.2.1. <i>Određivanje sastava kompleksa K₃[Fe(C₂O₄)₃]\cdot3H₂O</i>	29
3.3. Priprava kalijeva tris(oksalato)aluminata(III) trihidrata, K ₃ [Al(C ₂ O ₄) ₃] \cdot 3H ₂ O	31
3.3.1. <i>Određivanje sastava kompleksa K₃[Al(C₂O₄)₃]\cdot3H₂O</i>	32
3.4. Priprava kalijeva diakvabis(oksalato)kuprata(II), K ₂ [Cu(C ₂ O ₄) ₂] \cdot 2H ₂ O	34
3.4.1. <i>Određivanje sastava kompleksa K₂[Cu(C₂O₄)₂]\cdot2H₂O</i>	35
4. KOMPLEKSNI SPOJEVI KOBALTA(II) I KOBALTA(III)	36
4.1. Priprava živina(II) tetra(tiocianato-N)kobaltata(II), Hg[Co(NCS) ₄]	41
4.2. Priprava natrijeva heksanitrokobaltata(III), Na ₃ [Co(NO ₂) ₆]	42
5. KOMPLEKSI METALA S DUŠIKOVIM LIGANDIMA	44
5.1. Priprava heksaamminniklova(II) klorida, [Ni(NH ₃) ₆]Cl ₂	49
5.2. Priprava tetraamminkarbonatokobaltova(III) nitrata hemihidrata, [Co(CO ₃)(NH ₃) ₄]NO ₃ \cdot 1/2H ₂ O	50
5.3. Priprava tris(etilendiamin)niklova(II) klorida dihidrata, [Ni(C ₂ H ₈ N ₂) ₃]Cl ₂ \cdot 2H ₂ O	51
6. METALNI KOMPLEKSI PENTAN-2,4-DIONA	52
6.1. Priprava tris(pentan-2,4-dionato)željeza(III), [Fe(C ₅ H ₇ O ₂) ₃]	58
6.2. Priprava bis(pentan-2,4-dionato)bakra(II), [Cu(C ₅ H ₇ O ₂) ₂]	59
6.3. Priprava tris(pentan-2,4-dionato)aluminija(III), [Al(C ₅ H ₇ O ₂) ₃]	60
6.4. Priprava bis(pentan-2,4-dionato)oksovanadija(IV), [VO(C ₅ H ₇ O ₂) ₂]	61
7. DODATAK	63
7.1. Mjere sigurnosti i odlaganje kemikalija	63

UVOD

Praktikum iz anorganske kemije za studente III. godine cjelovitog preddiplomskog i diplomskog studija struke kemija i biologija i struke fizika i kemija osmišljen je potrebom da se studenti upoznaju s osnovnim laboratorijskim i instrumentalnim tehnikama i njihovom primjenom u sintetskoj anorganskoj kemiji. Za predviđen broj sati načinjen je odabir pripreve reprezentativnih spojeva elemenata glavnih skupina (različiti bezvodni halogenidi metala, acetati metala) kao i osnovni kompleksi prijelaznih metala (oksalato, aaminski, kelatni kompleksi iz skupine β -diketonata). Studenti pripremaju spojeve od kojih neke identificiraju i kemijskim putem (kemijskom analizom) i pomoću infracrvene spektroskopije.

Pri odabiru eksperimenata koje će izvoditi studenti osobitu pozornost smo posvetile da odabrane kemijske reakcije budu sigurne, što znači da smo izbjegavale primjere opasnih reakcija. Ipak važno je istaknuti da nerazumijevanjem ili zanemarivanjem pravilnog slijeda opisanih postupaka svaki eksperiment može postati opasnim. Stoga je važno da se studenti upoznaju s mjerama opreza koje su date uz propis za izvođenje svake vježbe te prije same izvedbe vježbe voditelj praktikuma provjerava studentovu pripremljenost za takav rad i na osnovi toga mu odobrava ili pak uskraćuje rad u laboratoriju.

Student tijekom izvođenja eksperimenta vodi laboratorijski dnevnik u koji unosi svoja opažanja kao i načinjena mjerenja na osnovi kojih će osmisliti pismeni referat. U strukturi referata nakon naziva vježbe student daje kraći teorijski uvod (o pripremljenom spoju, njegovim svojstvima u odnosu na prirodu kemijske veze, o građi, drugim metodama pripreve i sl.), potom opisuje sam eksperiment i rezultate obveznih mjerenja (ako se takva traže) i završava svoje izvješće odgovorima na par pitanja koja su navedena na kraju svake vježbe.

Zora Popović kao nositeljica kolegija te Željka Soldin i Marijana Đaković kao suautorice ovih uputa ističemo ne samo da bismo voljele da se u skorije vrijeme poveća broj sati predviđenih za eksperimentalni rad već upozoravamo na nužnu potrebu, jer se jedino aktivnim eksperimentiranjem najpouzdanije usvajaju i razumijevaju znanja stečena *ex cathedra*.

U Zagrebu, travanj 2012.

Autorice

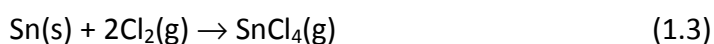
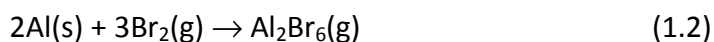
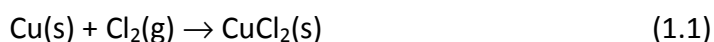
1. BEZVODNI HALOGENIDI METALA

O spojevima halogenih elemenata

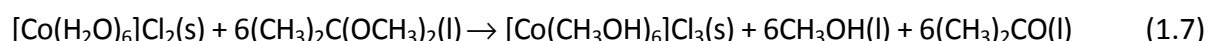
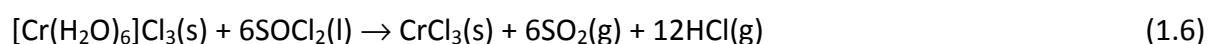
Osim helija, neona i argona svi elementi periodnog sustava elemenata grade halogenide, obično u više različitih oksidacijskih stanja. Općenito uzevši, spojevi halogenih elemenata čine jedne od važnijih spojeva, jer se široko koriste u sintezi drugih anorganskih, organometalnih i organskih spojeva, uključivo i polimere.

Spojeve halogenih elemenata moguće je klasificirati na više načina. Binarni halogenidi, ali i oksihalogenidi, hidroksihalogenidi te ostali kompleksni halogenidi mogu postojati u obliku jednostavnih molekula u molekulskim rešetkama kao npr. HgCl_2 , HgI_2 ili Al_2Br_6 (vidi dalje). Neki halogenidi metala kao što su BeCl_2 , CdCl_2 ili CdI_2 polimerne su molekule, dok su većina halogenida metala ionske građe poput NaCl , CsCl , CaF_2 itd.

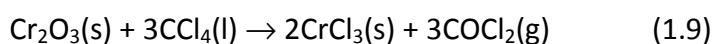
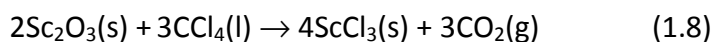
Najjednostavniji način pripreme halogenida je izravna sinteza iz elemenata (1.1–1.5). Za sintezu svih halogenida osim fluorida najčešće su potrebne visoke temperature.



Bezvodne halogenide ponekad je moguće dobiti dehidratacijom hidrata halogenida pomoću tionilovog diklorida, SOCl_2 (1.6), trimetilklorsilana, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, ili 2,2-dimetoksiopropana, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCH}_3)_2$ (1.7).

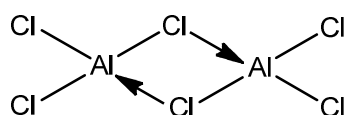


Fluoridi i kloridi metala mogu se pripremiti halogeniranjem oksida metala pomoću heksaklorbutadiena, heksaklorpropana, amonijeva klorida ili tetraklormetana (1.8, 1.9) uz zagrijavanje za kloride, dok se kao fluorirajući agensi najčešće koriste CoF_3 , BrF_3 ili XeF_2 .

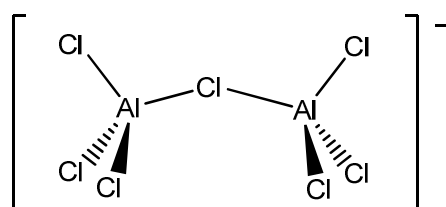


Halogenidi metala

Većina halogenida metala su supstancije pretežito ionskog karaktera iako je udio kovalentnog kod nekih od posebne važnosti. Zapravo, postoji gotovo kontinuiran prijelaz od onih čisto ionskih, do onih čisto kovalentnih. Ionskim halogenidima metala smatraju se oni halogenidi u čijim se kristalnim rešetkama nalaze ioni datog metala i halogenidni ioni. Pojam „ionski“ uz ovu vrstu spojeva ne treba uzeti doslovno jer su u njima nerijetko dokazane interakcije metal–halogen priličnog kovalentnog karaktera. Granični slučaj *par excellence* je primjer AlCl_3 , u čijoj se kristalnoj strukturi aluminijevi atomi nalaze u oktaedarskim prazninama guste slagaline klorovih atoma. Ipak, tali se pri $193\text{ }^\circ\text{C}$ u molekulska tekućinu Al_2Cl_6 (slika 1.1.), a dimerne molekule su pronađene i u plinovitom agregacijskom stanju. Al_2Br_6 se u molekulskoj formi javlja i u čvrstom i tekućem stanju. Tako se AlCl_3 ne može smatrati jednostavno molekulskim halogenidom niti prepojednostavniti i smatrati ga ionskim.

Slika 1.1. Strukturna formula $[\text{Al}_2\text{Cl}_6]$.

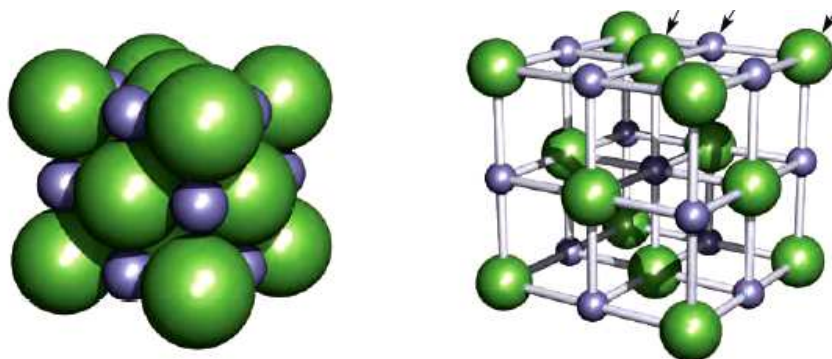
Reakcijom Cl^- i dimera aluminjeva(III) klorida nastaje najjednostavniji kloroanion, tetrakloroaluminatni(III) ion, $[\text{AlCl}_4]^-$. Pri većim koncentracijama kloridnih iona nastaju složeniji kompleksni aluminatni(III) ioni (npr. $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$, slika 1.2.).

Slika 1.2. Strukturna formula $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^{2-}$.

Talina $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$ koristi se kao elektrolit ili vrlo polarno otapalo pri povišenim temperaturama ($175\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$).

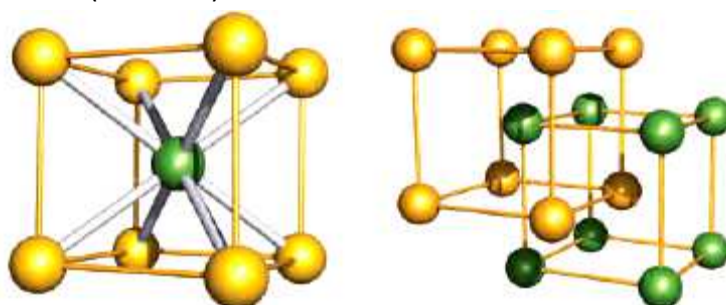


Radijus fluoridnog iona iznosi 1,19 Å što je vrlo blisko radijusu oksidnog iona (1,26 Å) pa su mnogi fluoridi univalentnih metala i oksidi divalentnih metala ionski spojevi, sličnih formula i kristalnih struktura, primjerice CaO i NaF. Tako litijevi, kalijevi i rubidijevi halogenidi kao i svi natrijevi halogenidi kristaliziraju po tipu NaCl (slika 1.3.).



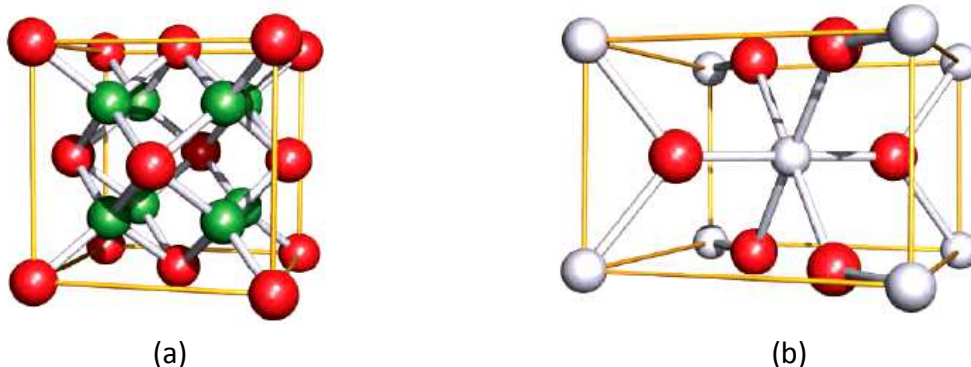
Slika 1.3. Prikaz strukture NaCl (ljubičastom bojom označen je Na, zelenom Cl).

Spojevi ostalih halogena analognih formula (MX) nisu izostrukturni sa spomenutim zbog promjene iznosa omjera radijusa metalnog iona i radijusa halogenidnog aniona koji određuje koordinacijski broj metalnog iona i posljedično strukturni tip. Iz istog razloga kloridi i ostali halogenidi podsjećaju na sulfide, kao što fluoridi sličje oksidima, a CsBr, CsI, TlCl i TlBr kristaliziraju po tipu CsCl (slika 1.4.).



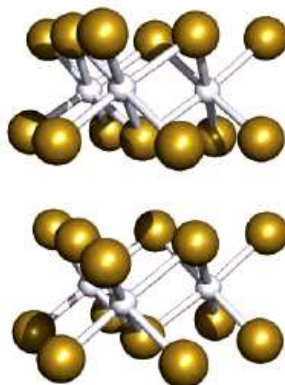
Slika 1.4. Prikaz strukture CsCl (žutom bojom označen je Cs, zelenom Cl)

Difluoridi najčešće imaju ili strukturu fluorita, CaF_2 (slika 1.5a) ili strukturu rutila, TiO_2 (slika 1.5b).



Slika 1.5. Prikaz strukture fluorita (a) (crvenom bojom označen je Ca, a zelenom F) i rutila (b) (sivom bojom označen je Ti, crvenom O).

Struktura CdCl_2 i MgCl_2 je slojevita (slika 1.6.) s metalnim ionima u oktaedarskom okruženju klorovih aniona.



Slika 1.6. Prikaz strukture CdCl_2 (sivom bojom označen je Cd, zlatnom Cl).

Kada se govori o fluoridnom ionu kao ligandu potrebno je imati na umu da je on jača Lewisova baza od ostalih halogenidnih iona, stoga tvrđa baza koja nema ni π -akceptorskih niti π -donorskih svojstava. Fluoridni ioni su zato pogodni za stabilizaciju prijelaznih metala u njihovim visokim oksidacijskim stanjima.

Ostali halogenidni ligandi su manje elektronegativni tako da X^- ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) pokazuju umjerena π -donorska svojstva što ima za posljedicu da je X^- mekša baza od F^- , odnosno stabiliziraju komplekse metala u nižim oksidacijskim stanjima (najčešće +2 i +3) gradeći pri tom negativno nabijene halogenometalate. Najzastupljeniji su $[\text{MX}_4]^{2-}$ i $[\text{MX}_4]^-$. Gore spomenuta π -donorska svojstva X^- razlog su postojanja kompleksa poput $[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ ili $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$. U spojevima metala nižih oksidacijskih stanja X^- sudjeluju u stvaranju raznih klusterskih spojeva kao što su primjerice $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ ili $[\text{Mo}_6\text{Br}_8]^{4+}$.

Bakrovi(I) halogenidi dobivaju se redukcijom bakrovih(II) soli. Tako se bakrov(I) klorid može prirediti redukcijom vodene otopine bakrova(II) sulfata pomoću sumporova dioksida. Bakrov(I) klorid ili bromid mogu se prirediti i zagrijavanjem odgovarajućih bakrovih(II) soli sa suviškom elementarnog bakra u kiselj otopini u kojoj se stvara dihalogenokupratni(II) ion,

CuX_2^- ion. Dodatkom vode taložiti će bijeli netopljivi bakrov(I) klorid, odnosno žuti bakrov(I) bromid. Bakrov(I) jodid, najslabije je topljivi halogenid bakra(I), a nastaje dodavanjem jodidnih iona u otopinu bakrovih(II) soli. Tom prilikom dolazi do kvantitativne redoks reakcije kojom se stvara bakrov(I) jodid i elementarni jod. Bakrov(I) jodid je manje osjetljiv na svjetlo nego klorid ili bromid. Ipak nakon nekoliko sati na zraku pri sobnoj temperaturi i danjem svjetlu dolazi do oslobađanja male količine elementarnog joda tj. do blagog raspada.

Olovovi(II) halogenidi, PbX_2 , se ne mogu dobiti izravnim otapanjem olova u kiselinama. Zbog svoje netopljivosti mogu se dobiti dodatkom odgovarajućeg X^- u otopinu koja sadrži Pb^{2+} ili reakcijom PbO i HX . U višku X^- nastaju kompleksni anioni: $[\text{PbCl}_3]^-$ ili $[\text{PbBr}_4]^{2-}$.

LITERATURA:

- C. E. Housecroft and A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed., Pearson Prentice Hall, Harlow, 2008.
F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed., John Wiley & Sons, New York, 1999.

1.1. Priprava bakrova(I) klorida, CuCl



Pribor:

Erlenmeyerova tikvica (100 cm³, 2 kom.), Erlenmeyerova tikvica (500 cm³), lijevak za dokapavanje (100 cm³), boca za odsisavanje (500 cm³), staklene cijevi (savinute 2 kom.), gumene cijevi, Büchnerov lijevak, čep (gumeni), satno staklo

Kemikalije:

ledena octena kiselina, konc. p. a. CH₃COOH

klorovodična kiselina, konc. p. a. HCl

bakrov(II) sulfat pentahidrat, CuSO₄·5H₂O

natrijev klorid, NaCl

kalijev μ-okso-tetraoksodisulfat(IV), K₂S₂O₅

etanol, C₂H₅OH

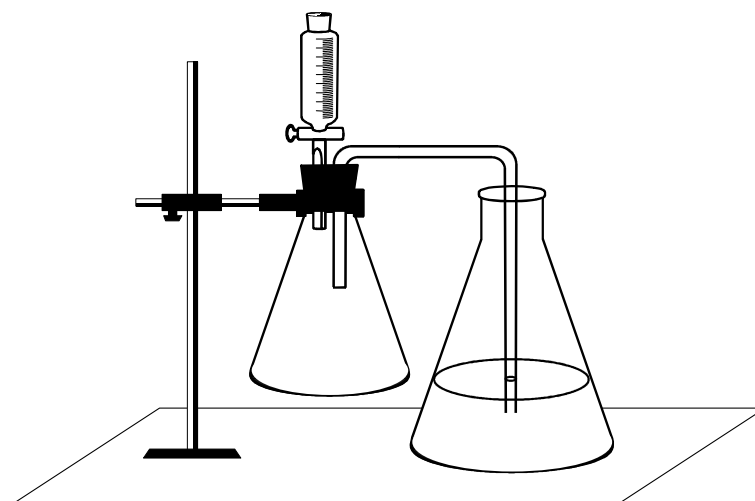
aceton, (CH₃)₂CO

Mjere opreza:

Reakcija se izvodi u digestoru!

Postupak:

Kao generator SO₂ koristi se Erlenmeyerova tikvica od 500 cm³ u koju se stavi oko 5 g K₂S₂O₅ i iz lijevka za dokapavanje se polako dodaje 15 cm³ koncentrirane klorovodične kiseline. Složi se aparatura prema slici 1.7. U Erlenmeyerovoj tikvici od 100 cm³ se priredi vruća otopina CuSO₄·5H₂O (2 g) i NaCl (1 g) u vodi (6 cm³). U tikvicu s tom otopinom uvodi se uz često mućkanje SO₂ dobiven reakcijom K₂S₂O₅ i HCl. Tikvica neka bude labavo začepljena čepom od vate. Prvobitna otopina će potamniti i taložiti će bezbojni kristali CuCl. Uvođenjem sumporova dioksida nastavi se još oko pola sata. Pred kraj reakcije tikvica se može, ako je potrebno, hladiti do sobne temperature uranjanjem u kupelj s hladnom vodom. Nakon što je otopina zasićena sumporovim dioksidom, reakcijska smjesa se ostavi stajati još oko sat vremena. U međuvremenu se u drugoj Erlenmeyerovoj tikvici priredi zasićena otopina SO₂ (u 50 cm³ vode) kojom se kasnije ispiru talog CuCl. Nastali bezbojni kristali CuCl se filtriraju uz odsisavanje i potom peru redom: SO₂-vodom, ledenom octenom kiselinom, etanolom i na kraju acetonom. Dobiveni CuCl se izvaže, izračuna iskorištenje, te s propisanim podacima preda u epruveti.



Slika 1.7. Aparatura za pripravu CuCl.

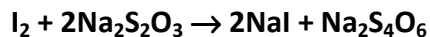
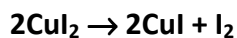
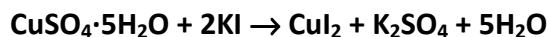
Pitanja:

1. Kakva magnetska svojstva bakrovih(I) halogenida očekujete obzirom na elektronsku konfiguraciju bakrova(I) iona?
2. Većina jednostavnih kao i kompleksnih bakrovih(I) spojeva je bezbojna. No, ipak ih je nekoliko obojeno kao primjerice Cu_2O koji je crven ili žut, Cu_2CO_3 je žut. Kako to tumačite?
3. Bakrov(I) klorid se otapa u konc. klorovodičnoj kiselini, a također i u vodenoj otopini amonijeva hidroksida. Zna li uporabu tih otopina? Napišite odgovarajuće jednadžbe reakcija.
4. Može li se bakrov(I) klorid prirediti otapanjem elementarnog bakra u klorovodičnoj kiselini? Objasnite svoj odgovor.

Literatura:

G. Pass and H. Sutcliffe, *Practical Inorganic Chemistry*, Chapman and Hall, Ltd. London, 1968, str. 72.

1.2. Priprava bakrova(I) jodida, CuI



Pribor:

Erlenmeyerova tikvica (100 cm³, 2 kom.), boca za odsisavanje s čepom (500 cm³), Büchnerov lijevak, menzura (50 cm³), porculanska žlica, lijevak, kapalica, stakleni štapić

Kemikalije:

bakrov(II) sulfat pentahidrat, CuSO₄·5H₂O

kalijev jodid, KI

natrijev tiosulfat pentahidrat, Na₂S₂O₃·5H₂O

etanol, C₂H₅OH

Postupak:

Otopina 1. U tikvicu se stavi bakrov(II) sulfat pentahidrat (2,5 g) i otopi u vodi (15 cm³).

Otopina 2. U drugoj tikvici se priredi otopina koja sadrži kalijev jodid (3,6 g) i natrijev tiosulfat pentahidrat (2,8 g) u 50 cm³ vode.

Otopina 2 dodaje se kapalicom uz stalno i snažno mućkanje otopini 1 do prestanka taloženja. Gusti bijeli talog ostavi se sedimentirati (oko 15-tak minuta), potom filtrira preko Büchnerova lijevka, ispire nekoliko puta s po 2 cm³ vode, pa etanolom i konačno eterom. Iskorištenje je kvantitativno, ako nema gubitaka tijekom rada. Izračuna se vlastito iskorištenje te s propisanim podacima preda u epruveti.

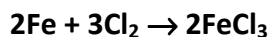
Pitanja:

1. Napišite jednadžbu reakcije dobivanja CuI te objasnite ulogu natrijeva tiosulfata u toj reakciji.
2. Bakrov(I) cianid je spoj sličan bakrovu(I) jodidu i nastaje na sličan način redoks reakcijom uz stvaranje cianogena (dician). Napišite jednadžbu reakcije. Kakav kompleksni ion očekujete u otopini koja sadrži suvišak cianidnih iona?
3. Napišite strukturne formule triju poznatih izomera cianogena.
4. Koja je koordinacija bakra u bakrovu(I) jodidu i tetracianokupratnom(I) ionu? Nacrtajte razmještaj liganada oko centralnog atoma u posljednjem slučaju?

Literatura:

E. G. Rochow, *Inorg. Synth.* **6** (1960) 3.

1.3. Priprava bezvodnog željezova(III) klorida, FeCl₃

**Pribor:**

Erlenmeyerova tikvica (500 cm³), lijevak za dokapavanje, ispiralica (4 kom.), reakcijska cijev, porculanska lađica, plamenik, eksikator, čep (gumeni s dva otvora za Erlenmeyerovu tikvicu; s jednim otvorom za reakcijsku cijev, 2 kom.), staklene i gumene cijevi za spajanje aparature, gumeni čep za epruvetu u kojoj se predaje pripravljen preparat.

Kemikalije:

kalijev permanganat, kruti, KMnO₄
klorovodična kiselina, konc. teh. HCl
sumporna kiselina, konc. p.a. H₂SO₄
željezov prah, Fe

Mjere opreza:

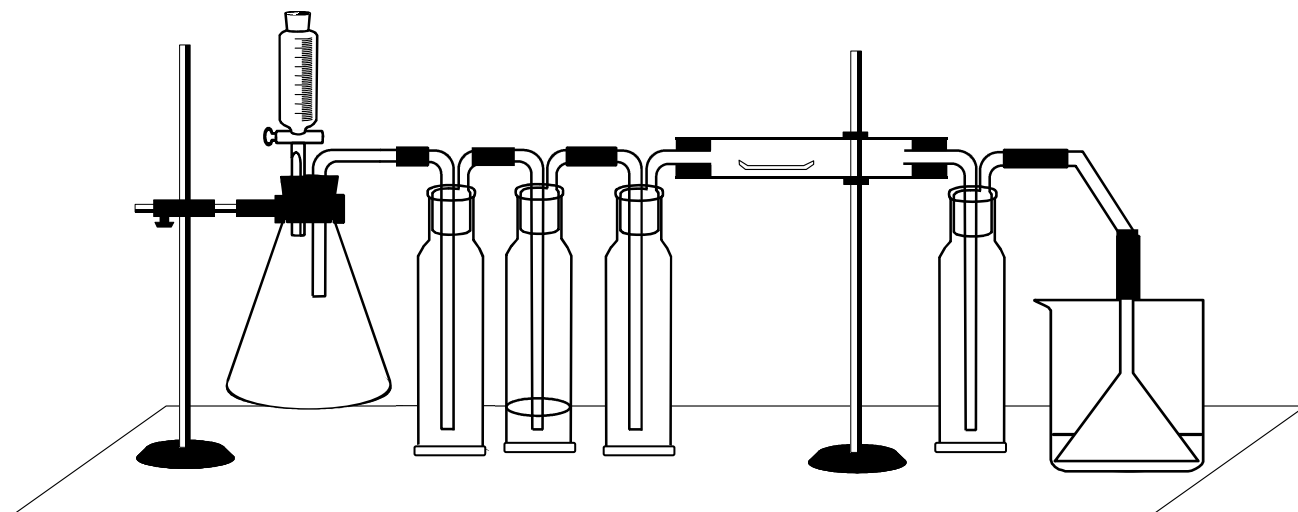
Zbog klora vježba se izvodi u digestoru.

Postupak:

Aparatura se složi prema slici 1.8. Kao generator klora koristi se Erlenmeyerova tikvica s lijevkom za dokapavanje. U tikvicu se stavi KMnO₄ (oko 15 g), a u lijevak za dokapavanje konc. HCl. Klor se suši prolaskom kroz ispiralicu koja sadrži konc. H₂SO₄ kao sušilo. Ispred i iza ispiralice s H₂SO₄ obvezno se postavlja po jedna prazna ispiralica. Pomoću staklenih i gumenih cijevi povezuju se dijelovi aparature kao što je to prikazano na slici 1.8. Čaša se napuni vodenom otopinom NaOH koja služi za hvatanje neizreagiranog klora.

Prije kloriranja uzorak željeza (1 g) se osuši u sušioniku pri 110 °C (stajanjem oko 15 min.), a hladi u eksikatoru. Prije unošenja porculanske lađice sa suhim željezovim prahom potrebno je reakcijsku cijev ižariti plamenom da se uklone tragovi vlage u njoj i pustiti je da se ohladi. Tada se brzo unese porculanska lađica sa željezom i pusti struja klora kroz aparaturu oko 5 min. bez ikakva zagrijavanja, kako bi se aparatura napunila klorom, odnosno istjerao sav zrak iz nje. Što se lako prati po pojavi žutih para unutar aparature. Tek tada se počinje cijev zagrijavati u predjelu gdje je smještena lađica sa željezom. Reakcija počinje odmah što se zamjećuje po crveno obojenim parama koje počinju puniti reakcijsku cijev. Po završetku reakcije, bezvodni FeCl₃ se opreznim zagrijavanjem presublimira u desni dio cijevi kako bi se kasnije lakše izolirao. Potom se zagrijavanje prekine i aparatura pusti hladiti u laganoj struji klora.

Kad se aparatura potpuno ohladi prekine se dovod klora, cijev odvoji od ostalog dijela aparature, lađica ukloni i FeCl_3 brzo istrese u suhu i prethodno izvaganu epruvetu (epruvetu je potrebno izvagati zajedno s gumenim čepom). Izračuna se vlastito iskorištenje i FeCl_3 preda u epruveti s propisanim podacima.



Slika 1.8. Aparatura za pripravu FeCl_3 .

Upozorenje:

Aparatura se pere u digestoru! Konc. otopina H_2SO_4 kiseline iz ispiralice pohranjuje se u posebne boce predviđene za tu svrhu i traže se od tehničara. Otopina iz tikvice s reakcijskom smjesom, zaostalom nakon okončanja reakcije, se najprije razrijedi vodom, potom neutralizira razrijeđenom otopinom NaOH i tek onda ispusti u laboratorijski izljev!

Pitanja:

1. Nacrtajte strukturnu formulu bezvodnog željezov(III) klorida u plinovitom stanju. U čvrstom stanju bezvodni željezov(III) klorid ne egzistira kao diskretna molekula. Opišite strukturu.
2. U kojem obliku postoji FeCl_3 otopljen u dietil-eteru, a u kojem u vodi? Nacrtajte njihove strukturne formule.
3. Navedite najvažnije metode pripreve bezvodnih klorida metala. Odgovor potkrijepite odgovarajućim jednadžbama kemijskih reakcija
4. Napišite elektronske konfiguracije iona Fe^{2+} i iona Fe^{3+} te na odgovarajućim primjerima objasnite njihovu karakterističnu koordinaciju?

Literatura:

G. Marr and B. W. Rockett, *Practical Inorganic Chemistry*, Van Nostrand Reinhold Company, London, New York, 1972, str. 327.

1.5. Priprava amonijeva heksakloroplumbata(IV), $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$



Pribor:

Erlenmeyerove tikvice (200 cm³), porculanska zdjelica, menzura, Büchnerov lijevak, boca za odisavanje, termometar, lijevak za dokapavanje, ispiralice

Kemikalije:

olovov(II) klorid, PbCl_2

klorovodična kiselina, konc. p.a. HCl

klorovodična kiselina, konc. teh. HCl

tehnički natrijev klorid, NaCl

amonijev klorid, NH_4Cl

kalijev permanganat, KMnO_4

Oprez! Vježba se izvodi u digestoru! Konc. H_2SO_4 ostavlja opekline na koži!

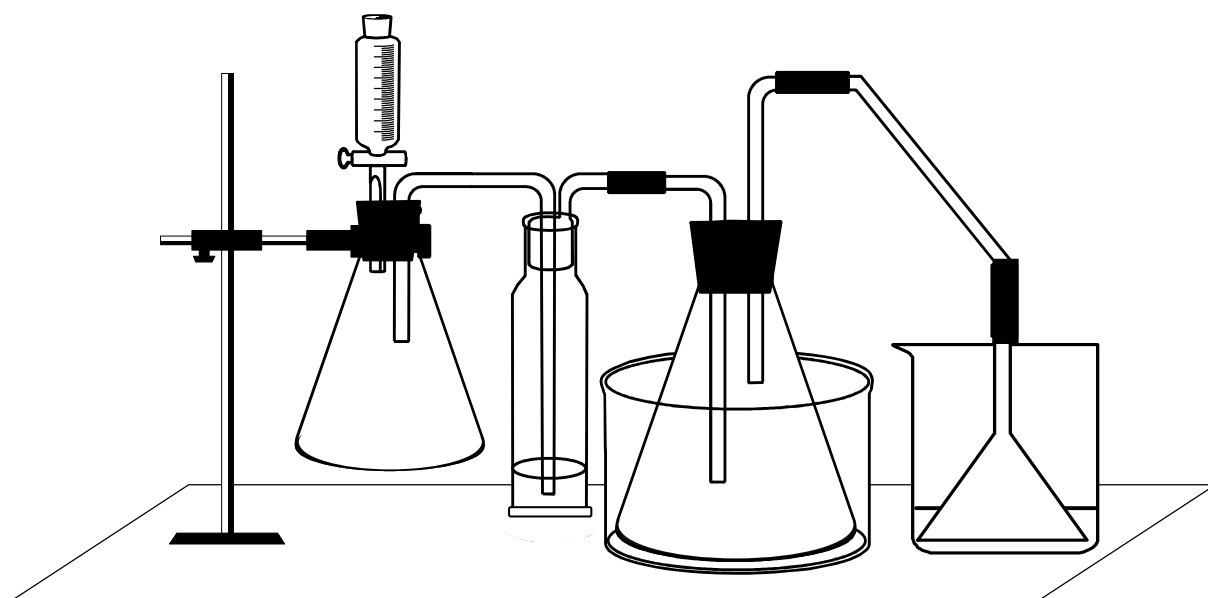
Postupak:

U Erlenmeyerovoj tikvici od 200 cm³ načini se fina suspenzija olovova(II) klorida (0,75 g) i konc. p.a. klorovodične kiseline (5 cm³). U tako priređenu suspenziju doda se još olovova(II) klorida (0,75 g) i konc. p.a. klorovodične kiseline (45 cm³). Smjesa u tikvici se dobro promiješa i stavi u posudu (patenu) s rashladnom smjesom (led i sol, 3:1). Zatim se kroz otopinu provodi struja klora uz povremeno mućkanje sadržaja tikvice (slika 1.9.). Kao generator klora upotrijebi se Erlenmeyerova tikvica s lijevkom za dokapavanje. U tikvicu se stavi kalijev permanganat (oko 5 g), a u lijevak za dokapavanje konc. teh. klorovodična kiselina (oko 15 cm³). Klor se uvodi u otopinu sve dok se ne dobije bistra otopina (oko 45 minuta).

Temperaturu reakcijske smjese potrebno je održavati u intervalu od 0–10 °C. U bistru otopinu* dodaje se uz miješanje i u malim obrocima ohlađena vodena otopina amonijevog klorida (1 g u 10 cm³ vode), jer je reakcija egzotermna. Smjesa se zatim ostavi stajati jedan sat u ledenoj kupelji. Nastaje žuti produkt koji se odfiltrira preko Büchnerovog lijevka, ispere hladnim etanolom (10 cm³) i suši u eksikatoru iznad CaCl_2^{**} .

* Ukoliko je potrebno otopina se profiltrira, a talog spremi u za to predviđenu bocu.

** Spoj je nestabilan i duljim stajanjem na zraku se raspada. Dobiveni produkt se izvaže, izračuna iskorištenje, te preda u epruveti s propisanim podacima.



Slika 1.9. Aparatura za pripravo $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$.

Pitanja:

1. Napišite jednadžbu reakcije dobivanja tetraklorida olova.
2. Što nastaje kada se amonijev heksakloroplumbat(IV) pomiješa s vodom? Napišite jednadžbu reakcije.
3. Što nastaje reakcijom amonijeva heksakloroplumbata(IV) i sumporne kiseline? Napišite jednadžbu reakcije.
4. Što je minij? Napišite njegovu pravu formulu i navedite kojoj grupi spojeva pripada.

Literatura:

G. G. Schlessinger, *Inorganic Laboratory Preparations*, Chemical Publishing Company, Inc. New York, 1962, str. 78.

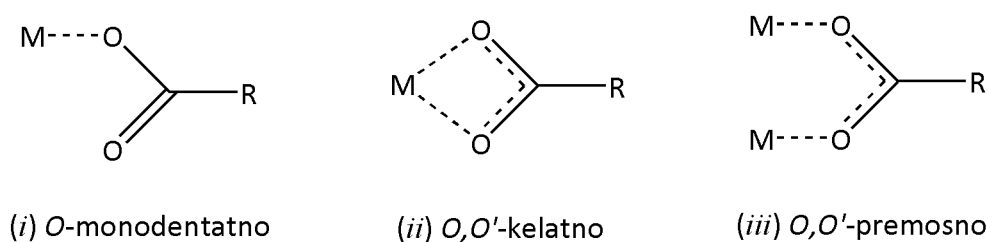
2. ACETATI METALA

Karboksilati metala

Spojevi metalnih iona s karboksilatnim anionima i danas zauzimaju središnje mjesto u istraživanjima koordinacijske kemije iako su prvi izolirani još u 19. st. Naime, poput jednostavnih okso aniona kao što su NO_2^- ili SO_4^{2-} i karboksilatni anioni (RCO_2^-) djeluju na metalne ione kao ligandi.

Karboksilatni anioni kiselina do četiri ugljikova atoma (mravlja, octena i propionska kiselina) u spojevima s metalnim ionima grade spojeve koji se odlikuju dobrom stabilnošću. Mravlja kiselina nudi najmanje steričke zahtjeve. Dostupni kinetički podaci ukazuju pak na nešto brže nastajanje stabilnih kompleksa s propionskom kiselinom nego s octenom. Karboksilne kiseline s više od četiri ugljikova atoma u lancu grade spojeve sličnih svojstava, samo što s porastom duljine lanca opada sklonost ka koordiniranju na metalni centar.

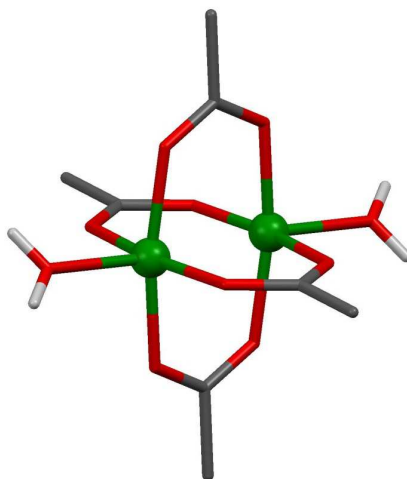
Najrašireniji načini koordiniranja karboksilatnog liganda na metalne ione (slika 2.1.) je *O*-monodentatni (*i*), zatim simetrična *O,O'*-kelatna koordinacija (*ii*) i simetrična *O,O'*-premosna koordinacija (*syn-syn*) (*iii*) koja je posebice od važnosti u spojevima sa četverostrukom vezom metal–metal.



Slika 2.1. Shematski prikaz odabranih načina koordinacije karboksilatnog iona na metalni ion.

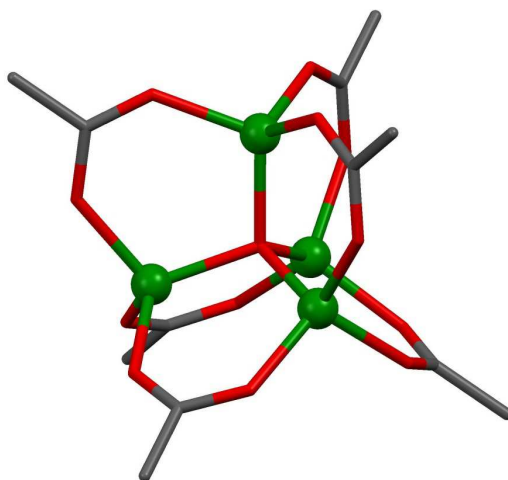
Acetati i trifluoroacetati su slabe Lewisove baze i u pravilu grade simetrične kelatne ili premosne strukture, dok jake Lewisove baze grade asimetrične. Također nije rijedak slučaj da se unutar kompleksne jedinice ostvari više od jednog koordinacijskog moda.

Iz mnogobrojnih istraživanja premosnih metalnih karboksilata proizlazi da su najzastupljenije *syn-syn* premosne strukture. Najistraživaniji tip je onaj u kojem je razmještaj karboksilata poput pedala na biciklu, a takvi su primjerice bakrov(II) acetat hidrat (slika 2.2.), bezvodni kromov(II) acetat ili molibdenov(II) acetat.



Slika 2.2. Prikaz strukture bakrova(II) acetata hidrata, vodikovi atomi iz acetatnih aniona izostavljeni su zbog jasnoće prikaza (zelenom bojom označen je Cu, crvenom O, sivom C, bijelom H).

Pored jednostavnih acetata metala kao što su cinkov(II) ili berilijev(II) acetat poznati su i bazični acetati spomenutih metala, $[M_4O(OCOCH_3)_6]$, $M = Zn, Be$, koji su izostrukturalni (slika 2.3.).



Slika 2.3. Prikaz strukture bazičnog cinkovog acetata, vodikovi atomi izostavljeni su zbog jasnoće prikaza (zelenom bojom označen je Zn, crvenom O, sivom C).

Olovov(IV) acetat najvažniji je tetraacetat elemenata 14. podskupine periodnog sustava zbog njegove uporabe u sintezi organskih spojeva u funkciji jakog i vrlo selektivnog oksidansa. Smatra se da je aktivna komponenta tijekom oksidativnog napada $[Pb(OCOCH_3)]^+$, spoj izoelektronski s $[Tl(OCOCH_3)_3]$ koji je također snažan oksidans. Primjerice, $[Pb(OAc)_4]$ oksidira hidrazone u diazo-spojeve (2.1).



Karakterizacija karboksilatnih kompleksa IR spektroskopijom

Mnoge strukture metalnih karboksilata karakterizirane samo na osnovi podataka iz IR ili NMR spektara bile su nerijetko netočne. Posebice u vibracijskim spektrima, zbog niske simetrije karboksilatnog liganda CO_2^- (C_{2v}), a posljedično i nedovoljnog smanjenja simetrije karboksilatne skupine njenim koordiniranjem na metalni centar te zbog cijepanja vrpce uzrokovanih degeneriranim modovima otežana je jednoznačna asignacija vrpce prisutnih u spektru istraživanog karboksilata.

U vibracijskim spektrima ionskih acetata kao što su natrijev, kalijev ili rubidijev acetat, ili njihovim vodenim otopinama, vrpca istezanja antisimetrične vibracije, ν_{as} , slobodnog CH_3OCO^- iona nalazi se u području oko $1590\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$, a vrpca asignirana kao simetrično istezanje CO_2^- , ν_s , obično se nalazi u intervalu $1435\text{--}1390\text{ cm}^{-1}$. Kako su vibracije istezanja CO_2^- obično dominantne u spektrima logično je fokusirati se na njih. Uobičajen pristup pri određivanju načina koordinacije karboksilatnog liganda na metalni centar iz njihovih spektara je usporedba položaja ν_{as} i ν_s u spektrima dotičnog karboksilata, odnosno njihove razlike $\Delta = \nu_{as} - \nu_s$.

Monodentatna koordinacija (*i*) uklanja ekvivalentnost obaju kisikovih atom iz CO_2^- . Budući da red veze kisik–ugljik podsjeća na red veze esterske skupine ν_{as} se pojavljuje pri višim vrijednostima valnih brojeva (oko 1680 cm^{-1}), a ν_s pri nižim (oko 1420 cm^{-1}), u odnosu na iste vrpce u spektru slobodnog acetata što ima za posljedicu da je separacija između njih relativno velika ($\geq 200\text{ cm}^{-1}$) dok je kod ionskih acetata ta razlika oko 165 cm^{-1} . Monodentatni način vezanja acetata pronađen je u $[\text{Hg}(\text{OCOCH}_3)_2]$, $[\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_4]$ i $[\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$.

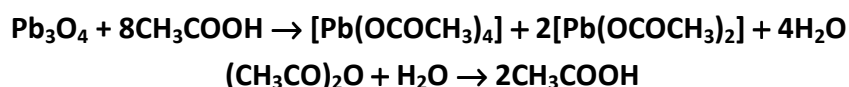
Simetrična kelatna koordinacija (*ii*) je manje učestala od monodentatnog načina koordiniranja. Primjerice $[\text{Zn}(\text{OCOCH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Sn}(\text{OCOCH}_3)_4]$ ili $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{OCOCH}_3)_3]$ pokazuju kelatni način koordinacije acetatnog liganda na metalni centar. Kod karboksilata sa simetričnom kelatnom ili premosnom koordinacijom ekvivalentnost reda veze kisik–ugljik je očuvana kao kod slobodnog iona iako je valentni kut $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ u kelatnom karboksilatu nešto manji. Stoga ta dva načina koordinacije nije moguće jednoznačno prepoznati pomoću IR spektara. Separacija Δ koja je manja nego u slučaju ionskih karboksilata samo je pokazatelj da se radi o kelatnom ili premosnom karboksilatu i takvi podaci ne mogu biti jedina osnova za izvođenje zaključaka o strukturi.

LITERATURA:

F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed., John Wiley & Sons, New York, 1999.

T. L. Holton, H. Shechert, *J. Org. Chem.* **60** (1995) 4725.

2.1. Priprava olovova(IV) acetata, [Pb(OCOCH₃)₄]



Pribor:

dvogrla tikvica s okruglim dnom (100 cm³), termometar, adapter za termometar, klor-kalcijeva cjevčica, Erlenmeyerova tikvica (100 cm³), lijevak sa sinteriranim dnom

Kemikalije:

octena kiselina, konc. p.a. CH₃COOH

acetanhidrid octene kiseline, (CH₃CO)₂O

minij, Pb₃O₄ (sušen na 200 °C, ohlađen u eksikatoru)

Postupak:

U dvogrlu tikvicu se stavi ledena octena kiselina (8 cm³) i acetanhidrid (1,7 cm³), a na otvore stave termometar i klor-kalcijeva cjevčica napunjena sušilom. Smjesa sa pažljivo grije do 50 °C desetak minuta, a zatim se u malim porcijama dodaje minij (3 g). Tijekom dodavanja minija tikvica se pažljivo mučka, a temperatura podržava ispod 65 °C. Pred kraj reakcije toplina egzotermne reakcije više nije dovoljna da podržava tu temperaturu, pa je potrebno sadržaj tikvice blago grijati do 65 °C kako bi se reakcija potpuno okončala. Nakon što je sav minij izreagirao dekantira se tekućina u suhu Erlenmeyerovu tikvicu koju je potrebno začepiti gumenim čepom i hladiti u ledenoj kupelji. Zatim se dekantira matičnica od istaloženih kristala tetracetata olova. Kristali se par puta operu malim porcijama octene kiseline (2 cm³). Olovov(IV) acetat brzo hidrolizira, pa je potrebno filtraciju izvesti u što kraćem vremenu, a kristale pohraniti u vakuum eksikatoru u što manjoj i dobro začepljenoj bočici.

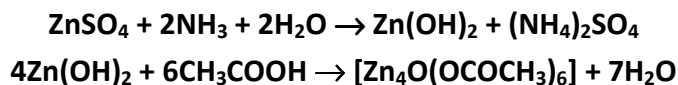
Pitanja:

1. Napišite jednadžbu reakcije olovova(IV) acetata s vodom.
2. Napišite jednadžbu reakcije olovova(IV) acetata i konc. solne kiseline, te strukturne formule amonijeve i piridinijeve soli heksakloroplumbatne(IV) kiseline.
3. Kako objašnjavate veću termičku stabilnost i manju podložnost hidrolizi piridinijevog heksakloroplumbata(IV) od njegova amonijeva analogona?
4. Kristali olovova(IV) acetata kristaliziraju u monoklinskom sustavu s parametrima jedinične ćelije: $a = 1301$ pm, $b = 2659$ pm, $c = 786$ pm, $\beta = 105,6^\circ$. Gustoća kristala iznosi $2,23$ g cm⁻³. Iz tih podataka izračunajte broj molekula olovova(IV) acetata u jediničnoj ćeliji.

Literatura:

H. S. Booth, *Inorg. Synth.* **1** (1939) 47.

2.2. Priprava bazičnog cinkova(II) acetata, $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6]$



Pribor:

čša (100 cm³), menzura (25 cm³), okrugla tikvica (100 cm³), Liebigovo hladilo, boca za odsisavanje (250 cm³), Büchnerov lijevak, stakleni štapić

Kemikalije:

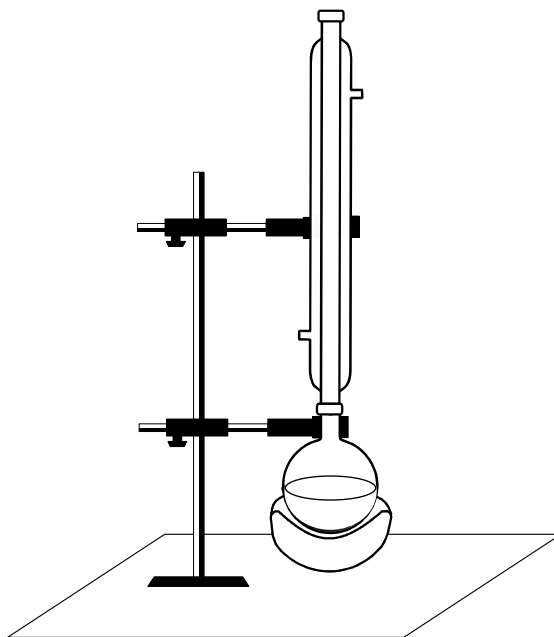
cinkov sulfat heptahidrat, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

otopina amonijaka, konc. p.a. NH_3

octena kiselina, konc. p.a. CH_3COOH

Postupak:

Cinkov(II) sulfat heptahidrat (3 g) se otopi u minimalnoj količini vode i u tu se otopinu doda konc. otopina amonijaka (2,5 cm³). Talog cinkova hidroksida se filtrira uz blago odsisavanje preko Büchnerovog lijevka. Tako svježe priređen talog hidroksida stavi se u okruglu tikvicu u koju se doda ledena octena kiselina (15 cm³) i reakcijska smjesa grije uz reflux oko dva sata (slika 2.4.). Ako ostane neotopljenog taloga potrebno je još vruću otopinu profiltrirati, bistri filtrat prebaciti u čšu i ostaviti da iskristalizira (u digestoru). Nakon tjedan dana kristalizira bazični cinkov acetat koji se izolira filtracijom uz odsisavanje, pere s malo hladne vode i suši na zraku. Dobiveni produkt se izvaže i preda u epruveti s propisanim podacima.



Slika 2.4. Aparatura za pripravu $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6]$.

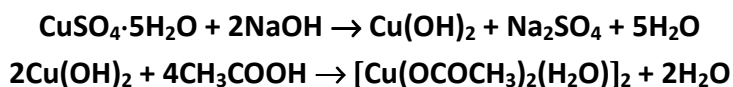
Pitanja:

1. Napišite jednadžbu pripreve bazičnog cinkova acetata.
2. Bazični cinkov(II) acetat izostrukturan je s berilijevim bazičnim acetatom. Nacrtajte njegovu strukturnu formulu.
3. Cinkov(II) bazični acetat podložniji je hidrolizi od berilijeva. Objasnite tu činjenicu.

Literatura:

- M. V. Auger and I. Robin, *Compt. rend.* **178** (1924) 1546.
K. N. Semenenko, *Zh. Neorg. Khim.* **3** (1958) 1467.

2.3. Priprava diakvatetrakis(μ -acetato)dibakra(II), $[\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]_2$



Pribor:

Erlenmeyerova tikvica (250 cm³), čaša (250 cm³), menzura (50 cm³), boca za odsisavanje (250 cm³), Büchnerov lijevak, termometar

Kemikalije:

bakrov(II) sulfat pentahidrat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 10%-tna otopina amonijaka, NH_3
 10%-tna otopina natrijeva hidroksida, NaOH
 10%-tna otopina octene kiseline, CH_3COOH

Postupak:

Bakrov(II) sulfat pentahidrat (2,5 g) se otopi u vodi (7,5 cm³) i otopina zagrije na vodenoj kupelji do 70 °C. Ukoliko je potrebno otopina se profiltrira, a u topli filtrat polako dodaje (uz stalno miješanje) otopina amonijaka sve dok se ne dobije bistra otopina intenzivno plave boje. Nakon toga se doda otopina natrijeva hidroksida (7,5 cm³). Istaloženi bakrov(II) hidroksid ispire se nekoliko puta vodom dekantiranjem bistre tekućine iznad taloga. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ se zatim filtrira, ispere vodom te otopi u toploj otopini octene kiseline (30 cm³). Octena kiselina se doda u malom suvišku. Dobivena bistra otopina hladi se u ledenoj kupelji što dovodi do kristalizacije plavo zelenog produkta. Produkt se filtrira uz odsisavanje i bez ispiranja suši na zraku i važe. Izračuna se iskorištenje, a preparat u epruveti preda s propisanim podacima.

Pitanja:

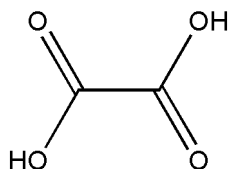
1. Kako biste pripravili bakrov(II) acetat kada bi kao polaznu bakrovu(II) sol na raspolaganju imali bakrov(II) karbonat. Napišite jednadžbu reakcije.
2. Poznati su mnogi karboksilati bakra(II), ali i bakra(I). Bakrov(II) acetat je binuklearni spoj, a bakrov(I) polimeran. Nacrtajte njihove strukturne formule i prokomentirajte razlike.
3. Usporedite strukturu bakrova(II) acetata hidrata sa strukturom kromova(II) acetata. U čemu je osnovna razlika i kako se ona može najlakše dokazati?

Literatura:

G. Brauer, *Handbuch der preparativen anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1962, str. 76.

3. OKSALATNI KOMPLEKSI METALA

Oksalna kiselina (etandiolna kiselina) najjednostavnija je iz skupine dikarboksilnih kiselina (slika 3.1.). Jako je topljiva u vodi, a komercijalno je dostupna kao dihidrat. Prirodan je sastojak meda, te čokolade, kaka, čaja, rajčice, krumpira, špinata, badema.



Slika 3.1. Strukturna formula oksalne kiseline, $H_2C_2O_4$.

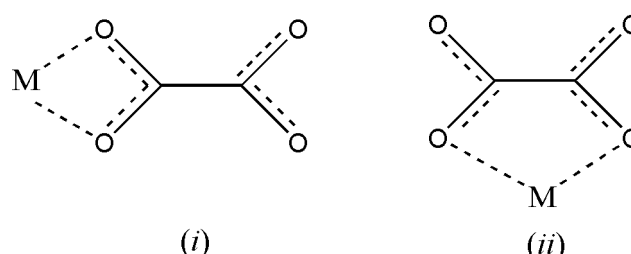
Oksalatni anion, dianion oksalne kiseline ($C_2O_4^{2-}$, ox), sa svoja četiri donorska kisikova atoma ostvaruje koordinaciju s metalnim ionima na različite načine. Izvanredna raznolikost koordinacije dikarboksilatnih aniona dobro je poznata što čini njihovu strukturnu kemiju naročito interesantnom. Osim toga, oksalatni kompleksi se intenzivno proučavaju i s aspekta posredovanja u magnetskoj interakciji između paramagnetskih metalnih iona.

Iako u literaturi postoje primjeri dikarboksilata kao monodentatnih liganada, oksalat, kao i ostali dikarboksilati, češće se veže na metalne ione ostvarujući kelatnu koordinaciju. Karakterizacija kompleksa kod kojih je oksalat monodentatno koordiniran uglavnom je bazirana samo na spektroskopskim metodama. Mononuklearni kompleksi kobalta(III), $[Co(etilendiamin)_2X(ox)]$, gdje je X = halogenid ili OH^- , rijetki su primjeri monodentatne koordinacije oksalatnog iona.

Općenito su mononuklearni oksalatni kompleksi s monodentano ili didentatno koordiniranom oksalatnom skupinom rijetko strukturno okarakterizirani. Glavnu primjenu imaju kao potencijalni građevni blokovi za homo- i heteropolinuklearne spojeve koji imaju ključnu ulogu u razvoju novih magnetskih materijala.

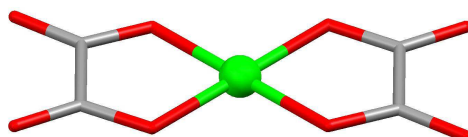
Kelatna koordinacija

Kelatiranje metalnih iona oksalatnim ligandima moguće je na dva načina, preko dvaju kisikovih atoma iz dviju istih (slika 3.2. *i*) odnosno iz dviju različitih karboksilnih skupina (slika 3.2. *ii*) od kojih su posljednji brojniji.



Slika 3.2. Prikaz dvaju načina vezanja oksalatnog iona na metalne ione

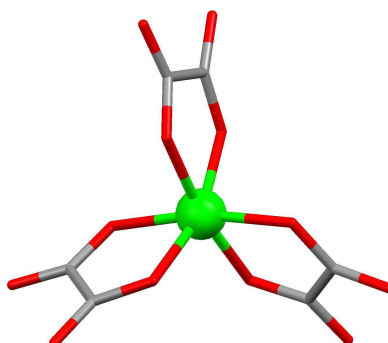
Usporedbom duljina CO veza koordiniranog oksalatnog liganda s istima u slobodnom oksalatnom ionu i kiseline opaženo je da kod (*i*) koordinacije dolazi do koordiniranog oksalatnog iona produljenja dviju CO veza, čiji kisikovi atomi sudjeluju u koordinaciji, te da iste duljinom odgovaraju jednostrukim CO vezama oksalne kiseline. Osim toga, druge dvije CO veze koordiniranog oksalatnog iona čiji kisikovi atomi ne sudjeluju u koordinaciji na metalni ion, su nešto dulje u odnosu na iste u molekuli oksalne kiseline te su duljinom podjednake CO vezama slobodnog oksalatnog iona (red veze 1,5). Koordinacija ima vrlo mali utjecaj na duljinu CC veze, ali utječe na smanjenje OCC kuta.



Slika 3.3. Prikaz strukture kompleksnog aniona u oksalatnom kompleksu bakra(II), $K_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$, (zelenom bojom označen je Cu, crvenom O, sivom C).

Općenito je oksalatne komplekse moguće pripraviti u vodenoj sredini dvjema sintetskim metodama. Ako je metalni ion stabilan u vodenoj otopini preparacija se izvodi reakcijom vodenih otopina oksalata alkalijskih metala s odgovarajućom soli metala, npr. $K_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ (slika 3.3.). No, ukoliko se radi o nestabilnom oksidacijskom stanju metalnog iona u vodenom mediju, oksidaciju odnosno redukciju metalnog iona je potrebno provesti u prisutnosti kompleksirajućeg oksalatnog liganda.

Redukcija se najčešće provodi samom oksalnom kiselinom, dok se kao oksidirajuće sredstvo obično koristi vodikov peroksid. Željezov(III) i kromov(III) oksalatni kompleks (slika 3.4.) primjer su kompleksa pripremljenih *in situ* oksidacijom, odnosno redukcijom.

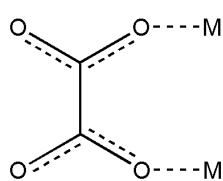
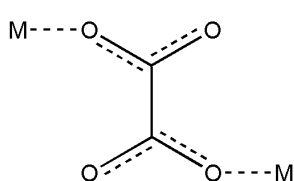
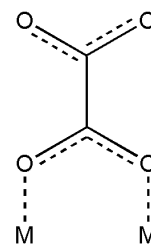
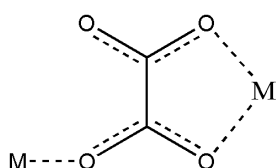


Slika 3.4. Prikaz strukture kompleksnog aniona u oksalatnim kompleksima kroma(III), željeza(III) i aluminijs(III), ($K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ i $K_3[Al(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$), (zelenom bojom označen je metal, crvenom O, sivom C).

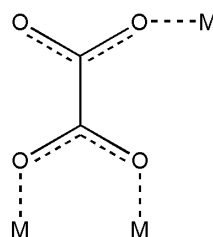
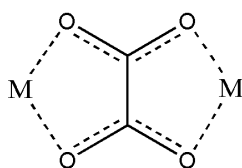
Oksalatni kompleksi metala viših oksidacijskih stanja podložni su fotolitičkom redoks raspadu koji rezultira otpuštanjem ugljikovih oksida. Takav primjer je i kalijev trisoksalatoferat(III) trihidrat kojeg je potrebno čuvati na tamnom mjestu.

Premosna koordinacija

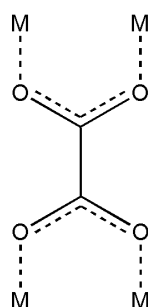
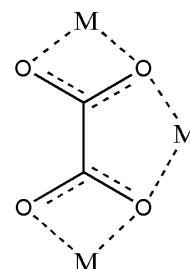
Najčešći načini premoštavanja dvaju ili više metalnih iona oksalatnim ionom prikazani su na slici 3.5. Od svih prikazanih tetradentatno premoštavanje (*vi*) daleko je najčešće ustanovljeni oblik premoštavanja. Mnoge od uobičajenih fizikalnih metoda uglavnom su od ograničene primjene u identifikaciji ovih koordinacijskih modova.

(i) *cis*(ii) *trans*(iii) *syn - syn*

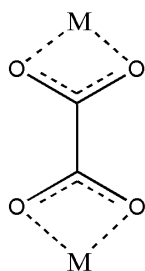
(iv) monodentatno + kelatno

(v) monodentatno + *syn-syn*

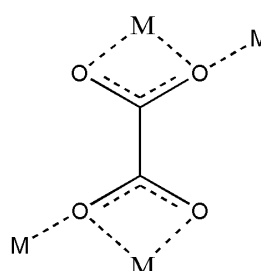
(vi) dvostruko kelatno

(vii) dvostruko *syn-syn*

(viii) trostruko kelatno



(ix) dvostruko kelatno

(x) dvostruko kelatno +
dvostruko monodentatno

Slika 3.5. Prikaz prenosnog koordiniranja oksalatnog iona na metalne ione.

Karakterizacija oksalato kompleksa IR spektroskopijom

Infracrveni spektri oksalatnih kompleksa do sada su intenzivno proučavani, no uglavnom se njihova interpretacija nadovezuje na interpretaciju infracrvenih spektara monokarboksilnih kiselina (*vidi poglavlje 2. Acetati metala*).

U tablici 3.1. prikazani su najznačajniji apsorpcijski maksimumi opaženi u IR spektrima oksalatnih kompleksa bakra(II), aluminijska(III) i željeza(III).

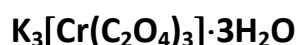
Tablica 3.1. Najznačajnije vibracijske vrpce (cm^{-1}) u IR spektrima oksalatnih kompleksa bakra(II), aluminijska(III) i željeza(III).

$\text{K}_2[\text{Cu}(\text{ox})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_3[\text{Al}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Vibracija
(1720) 1672 1645	1722 1700, 1683	1712 1677, 1649	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$
1411	1405	1390	$\nu_{\text{s}}(\text{CO}) + \nu(\text{CC})$
1277 886	1292, 1269 904	1270, 1255 885	$\nu_{\text{s}}(\text{CO}) + \delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$
795	820, 803	797, 785	$\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{MO})$
541	587	528	$\nu(\text{MO}) + \nu(\text{CC})$
481	436	498	$\delta(\text{prstena}) + \delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$
420	485	366	$\nu(\text{MO}) + \delta(\text{prstena})$

LITERATURA

- C. E. Housecroft and A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed., Pearson Prentice Hall, Harlow, 2008.
- F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed., John Wiley & Sons, New York, 1999.
- K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2009.

3.1. Priprava kalijeva tris(oksalato)kromata(III) trihidrata,



Pribor:

čša (250 cm³), menzura (10 cm³), boca za odsisavanje (250 cm³), Büchnerov lijevak, stakleni štapić

Kemikalije:

kalijev bikromat, K₂Cr₂O₇

oksalna kiselina dihidrat, H₂C₂O₄·2H₂O

kalijev oksalat monohidrat, K₂C₂O₄·H₂O

etanol, C₂H₅OH

Postupak:

U vruću vodenu otopinu oksalne kiseline dihidrata (3 g u 7 cm³) dodaje se u malim obrocima kalijev bikromat (1 g). Kada se burna reakcija stiša, otopina se zagrije do ključanja i u njoj otopi kalijev oksalat monohidrat (1,2 g). Čitav sadržaj se ohladi do sobne temperature, dodaje potom etanol (2–3 cm³) pažljivo u malim obrocima, te nastavi hlađenje. Ubrzo dolazi do kristalizacije. Iz gotovo crne otopine izdvajaju se modro zeleni kristali, koji se filtriraju i peru najprije smjesom etanola i vode (1:1) i na kraju samim etanolom. Suhi preparat se izvaže i preda u epruveti s propisanim podacima.

3.1.1. Određivanje sastava kompleksa $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$

Sadržaj oksalata

Pribor:

čaša (100 cm³), Erlenmeyerova tikvica (250 cm³), menzura, lijevak, termometar, posudica za vaganje

Kemikalije:

otopina kalijevog hidroksida, KOH ($c = 4 \text{ mol dm}^{-3}$)

otopina sumporne kiseline, H₂SO₄ ($c = 4 \text{ mol dm}^{-3}$)

standardna otopina kalijevog permanganata, KMnO₄ ($c = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$)

Postupak:

Na analitičkoj vagi se izvaže uzorak kompleksa (oko 0,25 g) i otopi u vodi (20 cm³). U tu se otopinu doda otopina kalijevog hidroksida (5 cm³) i sadržaj grije oko 15 minuta. Istaloženi kromov(III) hidroksid se odfiltrira preko lijevka i talog na filter papiru kvantitativno ispere vrućom vodom. U filtrat se doda sumporna kiselina (50 cm³), otopina zagrije do 60 °C i titrira sa standardnom otopinom kalijevog permanganata do pojave blijedoružičaste boje koja se zadrži najmanje 30 sekundi.

Talog kromovog(III) hidroksida se ispere još jednom s malo vruće vode, filtrat zakiseli otopinom sumporne kiseline i s tom otopinom postupi kao što je prethodno opisano. Na taj način se provjerava kvantitativnost ispiranja taloga. Otopina bi se morala i od jedne kapi permanganata obojiti ružičasto. U protivnom, utrošak otopine kalijevog permanganata treba pribrojiti prethodno utrošenom volumenu.

Na osnovi dobivenih podataka izračuna se sadržaj oksalata u uzorku kompleksa.

Sadržaj kroma

Pribor:

čaša (100 cm³), Erlenmeyerova tikvica (250 cm³), menzura, lijevak, posudica za vaganje

Kemikalije:

sumporna kiselina, konc. p.a. H₂SO₄

kalijev bromat, KBrO₃

amonijev sulfat, (NH₄)₂SO₄

otopina klorovodične kiseline, HCl ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$)

kalijev jodid škrobni papir

klorovodična kiselina, konc. p.a. HCl

kalijev jodid, KI

standardna otopina natrijevog tiosulfata, Na₂S₂O₃ ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$)

Postupak:

Talog kromovog(III) hidroksida zajedno s filter-papirom kvantitativno se prebaci u čašu u koju se doda voda (25 cm³) i konc. *p.a.* sumporna kiselina (3 cm³). Sadržaj u čaši se lagano zagrijava sve dok se sav hidroksid ne otopi. Zatim se otopina profiltrira u Erlenmeyerovu tikvicu. Ostaci papira na filter-papiru isperu se vrućom vodom u malim obrocima (25 do 30 cm³). Filtrat u koji se doda kalijev bromat (1,5 g) grije se 10 minuta u **digestoru**. U tu otopinu u kojoj je sada krom prisutan kao krom(VI) doda se vruća vodena otopina amonijevog sulfata (5 g u 10 cm³; ako je potrebno otopina se profiltrira). Otopinu je potrebno zagrijavati oko 30 do 40 minuta (**u digestoru**), sve dok gotovo sav suvišak broma ne ispari. Nakon toga se doda klorovodična kiselina (10 cm³) i otopina dalje grije sve dok kalijev jodid škrobni papir ne pokazuje više mrlju ako se navlažen drži iznad para. Sadržaj se ohladi, doda konc. *p.a.* klorovodična kiselina (10 cm³) i kalijev jodid (1 g). Oslobođeni jod se titrira otopinom natrijevog tiosulfata dok otopina ne postane svijetložuta. Zatim se doda 2-3 cm³ otopine škroba i tirira dalje dok otopina ne postane zelena.

Na osnovi dobivenih podataka izračuna se sadržaj kroma u uzorku kompleksa.

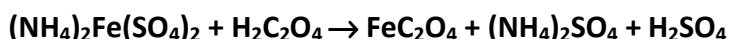
Pitanja:

1. Napišite jednadžbu reakcije kojom ćete prikazati nastajanje $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ na opisani način pomoću parcijalnih reakcija oksidacije i redukcije.
2. Napišite koja je koordinacija kroma(III) u kompleksima najčešća i zašto? Navedite bar dva primjera odgovarajućih kompleksa.
3. U grupi oksalato kompleksa kroma(III) poznati su i dioksalato kompleksi s kompleksnim anionom $[Cr(C_2O_4)_2(OH)_2]^-$. Odgovorite koliko geometrijskih izomera može imati ovakav kompleksni anion? Napišite njihove strukturne formule.
4. Napišite jednadžbe svih reakcija do kojih dolazi prilikom određivanja sadržaja oksalata i kroma počevši s reakcijom razaranja kompleksa.

Literatura:

- W. G. Palmer, *Experimental Inorganic Chemistry*, Cambridge University Press., London, 1954, str. 385.
G. Marr and B. W. Rockett, *Practical Inorganic Chemistry*, Van Nostrand Co. London, 1972, str. 249.
N. H. Furman, *Standard Methods of Chemical Analysis*, D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, New Jersey, Toronto, London, New York, 1962, str. 264.

3.2. Priprava kalijeva tris(oksalato)ferata(III) trihidrata, $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$



Pribor:

čase (100 cm³, 250 cm³) menzura, Büchnerov lijevak, termometar, boca za odsisavanje, stakleni štapić

Kemikalije:

amonijev željezov(II) sulfat heksahidrat, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

sumporna kiselina, H_2SO_4 ($c = 2 \text{ mol dm}^{-3}$)

10%-tna otopina oksalne kiseline dihidrata, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$

kalijev oksalat monohidrat, $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$

etanol, C_2H_5OH

aceton, $(CH_3)_2CO$

20%-tna otopina vodikovog peroksida, H_2O_2

Postupak:

Amonijev željezov(II) sulfat (2,00 g) se otopi uz miješanje u vrućoj vodi (7,0 cm³) zakiseljenoj s otopinom sumporne kiseline (oko 0,35 cm³). U otopinu se doda 10% otopina oksalne kiseline dihidrata (9,8 cm³) i reakcijska smjesa pažljivo zagrije do vrenja. Bistra otopina iznad nastalog žutog taloga ukloni se dekantiranjem, na talog doda vruća voda (oko 7 cm³), sve se dobro izmiješa i postupak dekantiranja ponovi. (Nastojati da gubitak taloga bude što manji). Talog se potom odfiltrira preko Büchnerovog lijevka, ispere vrućom vodom i acetonom.

Dobiveni željezov(II) oksalat* doda se u vruću vodenu otopinu kalijevog oksalata monohidrata (1,3 g u 4,5 cm³). U tako dobivenu suspenziju dodaje se polako kap po kap otopina vodikovog peroksida (5,0 cm³)**. Smjesa se zagrije do vrenja i u nju se doda otopina oksalne kiseline dihidrata (2,6 cm³) što dovodi do otapanja manje količine taloga, a zatim se u smjesu dodaje još kap po kap otopina oksalne kiseline dihidrata (0,7 cm³). Za vrijeme dodavanja oksalne kiseline temperatura otopine treba biti blizu vrenja. Vruća otopina se profiltrira i ohladi do sobne temperature. Zatim se u filtrat dodaje kap po kap etanol (5 cm³), a ako ne dođe do kristalizacije otopina se zaštititi od svjetla i upari na vodenoj kupelji (ili ostavi u mraku pri sobnoj temperaturi nekoliko dana). Produkt se odfiltrira preko Büchnerovog lijevka, ispere najprije smjesom etanola i vode (1:1) i konačno acetonom. Produkt se čuva u mraku. Dobiveni produkt se izvaže, izračuna iskorištenje, te preda u epruveti s propisanim podacima. Produkt se predaje u epruveti tek nakon što je kemijski identificiran.

* Željezov(II) oksalat nije potrebno izolirati već se može ići u reakciju nakon čišćenja dekantiranjem. Mora se voditi računa da gubitak taloga bude što manji.

** Tijekom dodavanja vodikovog peroksida temperaturu smjese treba održavati do 40 °C.

3.2.1. Određivanje sastava kompleksa $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$

Sadržaj oksalata

Pribor:

Erlenmeyerova tikvica (250 cm³), menzura, lijevak, termometar, posudica za vaganje

Kemikalije:

otopina sumporne kiseline, H_2SO_4 ($c = 2 \text{ mol dm}^{-3}$)

standardna otopina kalijevog permanganata, $KMnO_4$ ($c = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$)

Postupak:

Na analitičkoj vagi izvaže se uzorak kompleksa (oko 0,2 g). Uzorak se otopi u otopini sumporne kiseline (25 cm³) u Erlenmeyerovoj tikvici, otopina zagrije do 60 °C i titrira sa standardnom otopinom kalijevog permanganata do pojave blijedoružičaste boje koja se zadrži najmanje 30 sekundi.

Na osnovi dobivenih podataka izračuna se sadržaj oksalata u uzorku kompleksa.

Sadržaj željeza

Pribor:

Erlenmeyerova tikvica (250 cm³), lijevak

Kemikalije:

otopina sumporne kiseline, H_2SO_4 ($c = 2 \text{ mol dm}^{-3}$)

standardna otopina kalijevog permanganata, $KMnO_4$ ($c = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$)

elementarni cink (prah), Zn

**Oprez! Raditi u digestoru i voditi računa da nema plamena ili električne iskre u blizini!
Otopinu zagrijavati na grijaćoj kapi!**

Postupak:

U otopinu preostalu nakon određivanja oksalata, a koja sadrži ione željeza(III) doda se cink u prahu (2 g) i smjesa zagrijava na temperaturi vrenja oko 25 minuta. Otopina se potom profiltrira i preostali cink na filter papiru dobro ispere sa sumpornom kiselinom. Filtrat se titrira sa standardnom otopinom kalijevog permanganata do pojave blijedoružičaste boje koja se zadrži najmanje 30 sekundi.

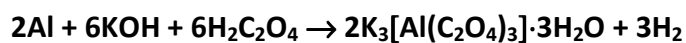
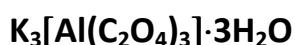
Na osnovi dobivenih podataka izračuna se sadržaj željeza u uzorku kompleksa.

Pitanja:

1. Zašto se $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ mora sušiti u mraku? Što nastaje ukoliko se kompleks izloži utjecaju svjetla?
2. Nacrtajte strukturnu formulu kompleksa i navedite njegova magnetska svojstva uz odgovarajuće obrazloženje.
3. Napišite jednadžbe svih reakcija do kojih dolazi pri određivanju sadržaja oksalata željeza počevši od razaranja kompleksa.
4. Navedite vrijednosti magnetskih momenata iona željeza koje se očekuju na osnovi teorije ligandnog polja u sljedećim kompleksnim ionima: a) $[Fe(CN)_6]^{3-}$ b) $[FeF_6]^{3-}$. Nacrtajte sheme cijepanja energetskih nivoa *d*-orbitala iona Fe^{3+} u polju navedenih liganada te naznačite razmještaj elektrona u njima.

Literatura

- W. G. Palmer, *Experimental Inorganic Chemistry*, Cambridge University Press, London, 1954, str. 519.
G. Marr and B. W. Rockett, *Practical Inorganic Chemistry*, Van Nostrand Reinhold Company, London, 1972, str. 261.
N. H. Furman, *Standard Methods of Chemical Analysis*, D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, New Jersey, Toronto, London, New York, 1962, str. 264.

3.3. Priprava kalijeva tris(oksalato)aluminata(III) trihidrata,**Pribor:**

okrugla tikvica (100 cm³), Liebigovo hladilo, čaša (100 cm³), Büchnerov lijevak, menzura, lijevak, boca za odsisavanje, stakleni štapić

Kemikalije:

aluminij (strugotine), Al

kalijev hidroksid, KOH

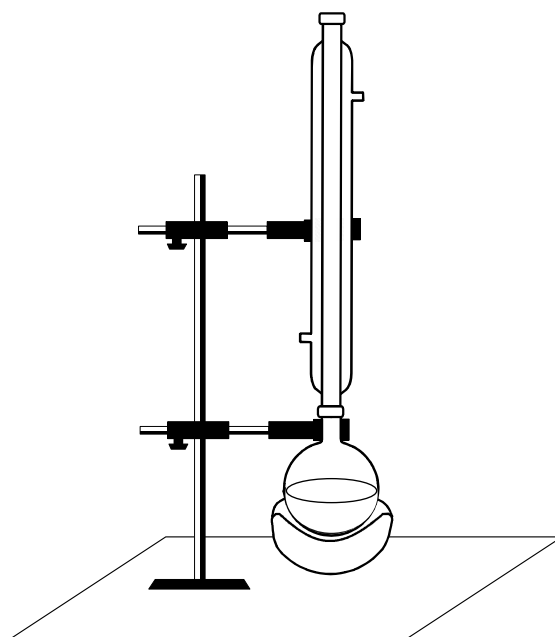
oksalna kiselina dihidrat, H₂C₂O₄·2H₂O

etanol, C₂H₅OH

Oprez! Raditi u digestoru i voditi računa da nema plamena ili električne iskre u blizini.

Postupak:

U vodenu otopinu kalijevog hidroksida (1,2 g u 10 cm³) priređenu u okrugloj tikvici dodaju se aluminijeve strugotine (0,2 g). Kada se burna reakcija stiša, tikvica s reakcijskom smjesom se zagrijava na temperaturi vrenja uz povratno hladilo dok se gotovo sav aluminij ne otopi (slika 3.6.). Neizreagirani ostatak se ukloni filtriranjem, a u vrući filtrat polagano dodaje oksalna kiselina dihidrat (2,8 g). Tijekom dodavanja oksalne kiseline dolazi do nastajanja taloga, koji se daljnjim dodatkom kiseline otopi. Ukoliko je potrebno otopina se nakon dodatka čitave količine oksalne kiseline profiltrira, filtrat ohladi do sobne temperature i u njega dodaje etanol u malim obrocima (10 cm³). Otopina se potom ohladi u ledu, kristalni produkt odfiltrira preko Büchnerovog lijevka, ispere malim volumenima etanola i osuši na zraku. Dobiveni produkt se izvaži, izračuna iskorištenje, te preda u epruveti s propisanim podacima. Produkt se predaje u epruveti tek nakon što je kemijski identificiran.



Slika 3.6. Aparatura za pripravu kalijevog tris(oksalato)aluminata(III) trihidrata.

3.3.1. Određivanje sastava kompleksa $K_3[Al(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$

Sadržaj oksalata

Pribor:

Erlenmeyerova tikvica (250 cm³), menzura, lijevak, termometar, posudica za vaganje

Kemikalije:

otopina sumporne kiseline, H_2SO_4 ($c = 2 \text{ mol dm}^{-3}$)

standardna otopina kalijevog permanganata, $KMnO_4$ ($c = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$)

Postupak:

Na analitičkoj vagi izvaže se uzorak kompleksa (oko 0,2 g). Uzorak se otopi u otopini sumporne kiseline (25 cm³) u Erlenmeyerovoj tikvici, otopina grije 5–10 min i pri 60 °C se titrira sa standardnom otopinom kalijevog permanganata do pojave blijedoružičaste boje koja se zadrži najmanje 30 sekundi.

Na osnovi dobivenih podataka izračuna se sadržaj oksalata u uzorku kompleksa.

Sadržaj aluminija

Pribor:

Erlenmeyerova tikvica (250 cm³), menzura, lijevak, posudica za vaganje, kapalica

Kemikalije:

otopina sumporne kiseline, H₂SO₄ (c = 2 mol dm⁻³)

standardna otopina kalijevog permanganata, KMnO₄ (c = 0,02 mol dm⁻³)

standardna otopina kompleksona III, Na₂EDTA (c = 0,01 mol dm⁻³)

standardna otopina cinkovog(II) sulfata, ZnSO₄ (c = 0,01 mol dm⁻³)

indikator: eriochrom-T crnilo i univerzalni indikatorski papir

otopina amonijaka, NH₃ (c = 1 mol dm⁻³)

Postupak:

Izračuna se približan volumen otopine kompleksona III potreban da se veže sav aluminij iz uzorka (0,08 g) koji se izvaže na analitičkoj vagi i otopi u vodi (8 cm³) u Erlenmeyerovoj tikvici. Otopina se zakiseli sumpornom kiselinom (0,5 cm³) i zagrije. U ohlađenu otopinu doda se komplekson III u malom suvišku (1–2 cm³), pH otopine podesi na 7 do 8 dodatkom otopine amonijaka i uz indikator eriochrom-T crnilo. Otopina je svjetloplave boje ukoliko je postignut odgovarajući pH. Suvišak kompleksona III brzo se retitrira otopinom cinkovog(II) sulfata do promjene boje od svjetloplave u ružičastu.

Na osnovi dobivenih podataka izračuna se sadržaj aluminija u uzorku kompleksa.

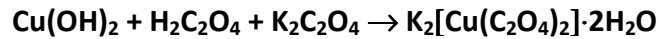
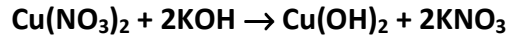
Pitanja:

1. Može li se navedeni kompleks prirediti još nekom metodom? Opišite ju.
2. Nacrtajte strukturnu formulu kompleksa.
3. Kalijev aluminat empirijskog sastava K₂O·Al₂O₃·3H₂O ne sadrži molekule vode, nego se svi vodikovi atomi nalaze vezani u OH skupine. Nacrtajte strukturnu formulu aniona i napišite pravu formulu spoja.
4. Napišite jednadžbe reakcija do kojih dolazi pri određivanju aluminija?

Literatura:

- G. G. Schlessinger, *Inorganic Laboratory Preparations*, Chemical Publishing Company, Inc., New York, 1962, str. 98.
- G. Schwarzenbach, *Complexometric Titrations*, Methuen and Co. LTD. London, 1957, str. 88.
- W. G. Palmer, *Experimental Inorganic Chemistry*, Cambridge University Press, London, 1954, str. 213.
- N. H. Furman, *Standard Methods of Chemical Analysis*, D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, New Jersey, Toronto, London, New York, 1962, str. 264.

3.4. Priprava kalijeva bis(oksalato)koprata(III) dihidrata, $K_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$



Pribor:

čša (100 mL), Büchnerov lijevak, menzura, lijevak, boca za odsisavanje, stakleni štapić

Kemikalije:

bakar (strugotine), Cu

dušična kiselina, konc. p.a. HNO_3

otopina kalijeva hidroksida, KOH ($c = 4 \text{ mol dm}^{-3}$)

10%-tna otopina oksalne kiseline, $H_2C_2O_4$

kalijev oksalat monohidrat, $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$

etanol, C_2H_5OH

Oprez! Raditi u digestoru.

Postupak:

Bakrene strugotine (0,25 g) se stave u čšu i doda koncentrirana dušična kiselina (2 cm³). Nakon što se sav bakar otopi otopina se razrijedi dodatkom vode (50 cm³), te zatim u nju polako dokapava otopina kalijeva hidroksida (10 cm³). Istaloženi bakrov(II) hidroksid ispire se nekoliko puta vodom dekantiranjem bistre takućine iznad taloga. Talog $Cu(OH)_2$ se zatim filtrira preko Büchnerovog lijevka (filter papir-plava vrpca) i ispire vodom do neutralne reakcije što se provjeri univerzalnim indikatorskim papirom. Dobiveni bakrov(II) hidroksid doda se u vruću otopinu kalijeva oksalata (3,1 g u 10 cm³ vode), te se zatim nastaloj smjesi doda otopina oksalne kiseline (20 cm³) uz miješanje. Čitav sadržaj se grije do potpunog bistrenja otopine, te hladi u ledenoj kupelji što dovodi do kristalizacije plavog produkta. Produkt se filtrira uz vakuum, i bez ispiranja suši na zraku i važe. Izračuna se iskorištenje, a kristali se predaju u epruveti s propisanim podacima.

3.4.1. Određivanje sastava kompleksa $K_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$

Sadržaj oksalata

Pribor:

Erlenmeyerova tikvica (250 cm^3), menzura, lijevak, termometar, posudica za vaganje

Kemikalije:

otopina sumporne kiseline, H_2SO_4 ($c = 2 \text{ mol dm}^{-3}$)

standardna otopina kalijevog permanganata, $KMnO_4$ ($c = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$)

Postupak:

Na analitičkoj vagi izvaže se uzorak kompleksa (oko 0,2 g). Uzorak se otopi u otopini sumporne kiseline (25 cm^3) u Erlenmeyerovoj tikvici, otopina zagrije do $60 \text{ }^\circ\text{C}$ i titrira sa standardnom otopinom kalijevog permanganata do pojave blijedoružičaste boje koja se zadrži najmanje 30 sekundi.

Na osnovi dobivenih podataka izračuna se sadržaj oksalata u uzorku kompleksa.

Pitanja:

1. Napišite jednačbe reakcija bakra s hladnom koncentriranom sumpornom kiselinom, s vrućom koncentriranom sumpornom kiselinom, koncentriranom i razrijeđenom dušičnom, te s koncentriranom klorovodičnom kiselinom.
2. Što bi se dogodilo da se najprije pomiješa suspenzija $Cu(OH)_2$ u vodi s otopinom oksalne kiseline? Napišite pripadnu jednačbu reakcije.
3. Zašto su spojevi bakra(I) bijeli uz nekoliko izuzetaka?
4. Kojom fizičkom metodom biste mogli nedvojbeno ustanoviti da se radi o spoju bakra(I), a ne o spoju bakra(II)?

Literatura

T. Weichert and J. Lohn, *Z. Kristallogr.* **139** (1974) 233.

4. KOMPLEKSNI SPOJEVI KOBALTA(II) I KOBALTA(III)

Iako kobalt gradi spojeve stupnja oksidacije 0, +1, +2, +3 i +4, najrašireniji spojevi kobalta su stupnja oksidacije +2 i +3.

U vodenim otopinama koje ne sadrže kompleksirajuće ligande, oksidacija kobalta(II) u kobalt(III) je vrlo nepovoljna:



U prisutnosti kompleksirajućih agensa kao npr. $\text{NH}_3(\text{aq})$, nastaju amski kompleksi kobalta(III) s čime je stabilnost kobalta(III) znatno je povećana:

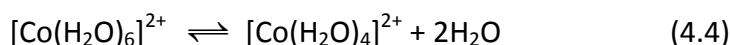
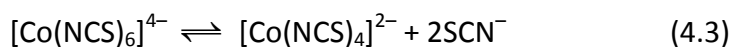


Voda brzo reducira nekompleksirani ion Co^{3+} pri sobnoj temperaturi, a njegova relativna nestabilnost očituje se u relativno malom broju jednostavnih soli i binarnih spojeva kobalta(III), dok su isti kod kobalta(II) brojniji.

Kompleksni spojevi kobalta(II)

Kobalt(II) gradi brojne kompleksne spojeve, karakteristične oktaedarske i tetraedarske koordinacije, no poznati su i kompleksni spojevi trigonsko-bipiramidalne, kvadratno-piramidalne te kvadratne koordinacije.

Zbog male razlike u stabilnosti oktaedarskih i tetraedarskih kompleksa kobalta(II), poznati su i kompleksi kobalta(II) u kojima isti ligand stvara komplekse objih koordinacija, pa se ta dva kompleksna kationa nalaze u ravnoteži u otopini. Primjer su tiocianatni kompleksi kobalta(II) u metanolnoj otopini, te ravnoteža između $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ i $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ u vodenoj otopini.



oktaedarski tetraedarski

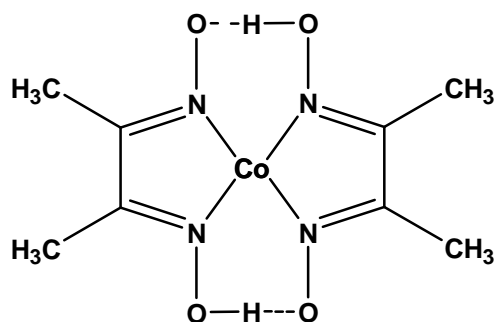
Ovakva ravnoteža postiže se u vodenim otopinama jednostavnih soli kobalta(II), no oktaedarska vrsta daleko je zastupljenija od tetraedarske.

Tetraedarski kompleksi kobalta(II) najbrojniji su među tetraedarskim kompleksima svih prijelaznih metala. Tetraedarske komplekse, $[\text{CoX}_4]^{2-}$, općenito grade monodentatni anionski ligandi.



Tetratiocianatokobaltatni(II) ion kao i većina tetrahalogenokobaltatnih(II) iona modre su boje i svi su visokospinski kompleksi.

Planarne kompleksne spojeve kobalt(II) obično tvori s didentatnim monoanionskim ligandima od kojih je najpoznatiji kompleks bis(dimetildioksimato)kobalt(II). Spoj je niskospinski i po strukturi je sličan analognom spoju nikla(II) (slika 4.1.).



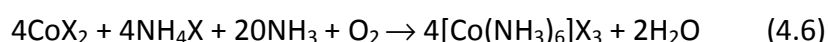
Slika 4.1. Strukturna formula bis(dimetildioksimato)kobalta(II).

Kompleksni spojevi kobalta(III)

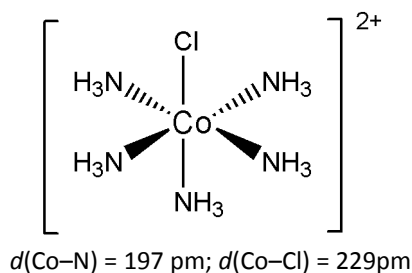
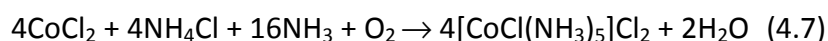
Kompleksni spojevi kobalta(III) izrazito su brojni. Razlog tome je njihova kinetička inertnost. Svi mononuklearni oktaedarski kompleksi kobalta(III), uključujući i $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ i $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, su dijamagnetični, osim $[\text{CoF}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ i $[\text{CoF}_6]^{3-}$ koji su paramagnetični s elektronskom konfiguracijom $e_g^1 t_{2g}^4$.

Kobalt(III) pokazuje znatan afinitet prema dušikovim donornim atomima, tako da većina kompleksa kobalta(III) sadrži NH_3 , ali i druge amine (etilamin, alilamin, benzilamin, piridin, etilendiamin), te NO_2^- i SCN^- ligande, ali i halogenidne ione te molekule vode. Općenito, ti se spojevi priređuju u više sintetskih koraka počevši iz vodenih otopina iona Co^{2+} koji se u prisutnosti liganada oksidiraju *in situ*. Kao oksidacijska sredstva obično se koriste O_2 (iz zraka) i H_2O_2 , te PbO_2 ili NO_2^- . Nerijetko je potreban i dodatak katalizatora (npr. aktivni ugljen).

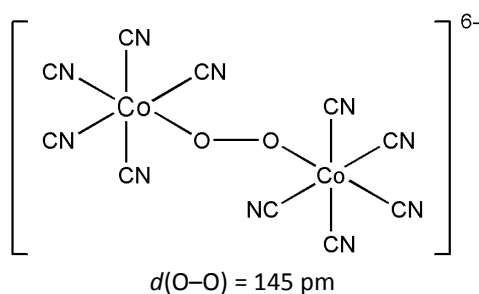
Iz vodenih otopina kobaltovih(II) soli (CoX_2 , $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , NO_3^-) koje sadrže $\text{NH}_3(\text{aq})$, odgovarajuće amonijeve soli i aktivni ugljen, priređuju se heksaaminkobaltove(III) soli:



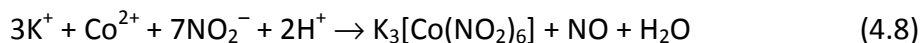
Istom reakcijom bez prisutnosti aktivnog ugljena kao katalizatora nastaje pentaaminklorokobaltova(III) sol (slika 4.2.).

Slika 4.2. Strukturna formula iona $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$.

Osim brojnih mononuklearnihaminskih kompleksa kobalta(III), literaturno su opisani i polinuklearni kompleksi u kojima hidrokso (OH^-), perokso (O_2^{2-}), amido (NH_2^-) i imido (NH^{2-}) ioni premošćuju metalne ione (slika 4.3.).

Slika 4.3. Strukturna formula iona $[(\text{CN})_5\text{CoOOC}(\text{CN})_5]^{6-}$.

Jedan od kompleksnih spojeva kobalta(III) koji ima i značajnu praktičnu primjenu je heksanitrokobaltatni(III) ion. Osobito su važne alkaliske soli ovog aniona. Natrijev heksanitrokobaltat(III) vrlo je topljiv u vodi, ali taloži dodatkom alkohola. Žuti kalijev heksanitrokobaltat(III) taloži u prisutnosti octene kiseline iz otopina koje sadrže ion Co^{2+} dodatkom kalijeva nitrita u suvišku:



Kalijev nitrit se koristi za dokazivanje kobalta, te za odjeljivanje kobalta od nikla.

Karakterizacija tiocianatnih i nitritnih kompleksa IR spektroskopijom*Tiocianatni kompleksi*

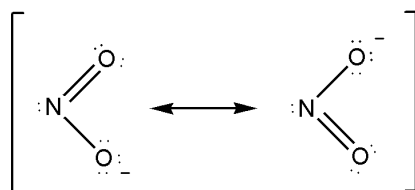
U vibracijskim spektrima tiocianata u području od 2040–2200 cm^{-1} uočljiva je oštra vrpca visokog intenziteta koja odgovara istezanju ugljik–dušik veze, te široka vrpca nešto nižeg intenziteta u području 700–850 cm^{-1} koja odgovara istezanju ugljik–sumpor veze.

Položaj vrpce koja odgovara istezanju ugljik–sumpor veze općenito je prihvaćen kriterij pri određivanju načina vezanja koordiniranih tiocianata. Vrpce pri 700 cm^{-1} ukazuju na SCN–N, dok one u području od 800–830 cm^{-1} na SCN–S vezanje tiocianata.

Koordiniranje tiocianatnog iona na metalni ion potvrdit će IR spektar jer dolazi do pomaka vrpce koja odgovaraja istezanju ugljik–dušik veze. Vezanjem preko dušikovog atoma navedena vrpca se pomiče prema nešto višim valnim brojevima u odnosu na slobodni tiocianatni ion (2048 cm^{-1} u IR spektru KNCS), dok vezanje preko sumporovog atoma rezultira puno većim pomakom te se navedena vrpca nalazi pri 2100 cm^{-1} . Kod premosnih tiocianata vrpca istezanja ugljik–dušik veze nalazi se iznad 2100 cm^{-1} .

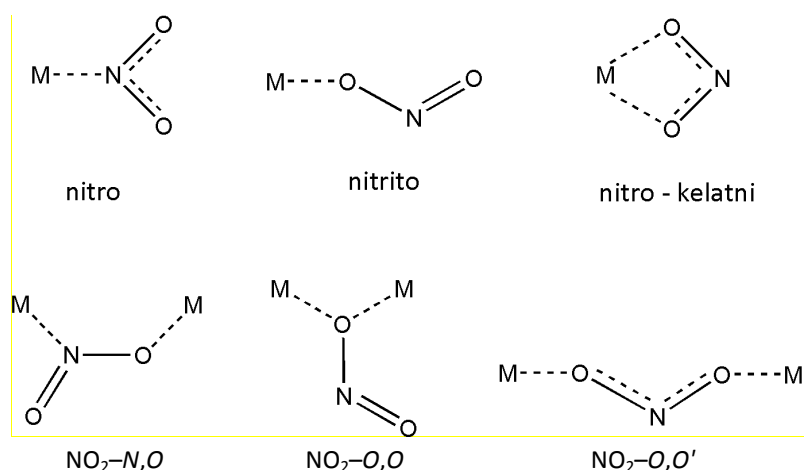
Nitro i nitrito kompleksi

Nitritni ion, NO_2^- , ostvaruje koordinaciju s metalnim kationima na različite načine. Kao monodentatni ligand vezanjem preko dušikovog atoma, $\text{NO}_2\text{--N}$, stvara nitro komplekse, dok vezanjem preko kisikovog atoma nastaju manje uobičajeni nitrito kompleksi, $\text{NO}_2\text{--O}$.



Slika 4.4. Prikaz rezonantnih struktura nitritnog iona.

Nitritni se ion može koordinirati i preko oba kisikova atoma (slika 4.4.) stvarajući kelatne komplekse, $\text{NO}_2\text{--O,O'}$, ili premoštavati dva metalna kationa $\text{NO}_2\text{--N,O}$, $\text{NO}_2\text{--O,O}$ ili $\text{NO}_2\text{--O,O'}$ premosno (slika 4.5.).



Slika 4.5. Shematski prikaz načina koordiniranja nitritnog iona na metalni ion.

U IR spektrima apsorpcijske vrpce koje potječu od antisimetričnog i simetričnog istežanja NO₂-skupine pojavljuju se u području od 1470–1370, odnosno od 1340–1320 cm⁻¹, dok se vrpce odgovarajućih vibracija slobodnog iona nalaze pri 1335 i 1250 cm⁻¹. Vidljivo je da se koordinacijom na metalni ion $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ značajno pomiče prema većim valnim brojevima, dok se $\nu_s(\text{NO}_2)$ vrlo malo mijenja, što može biti kriterijem za razlikovanje nitro od nitrito kompleksa.

U vibracijskim spektrima nitrito kompleksa opažaju se jasno razlučene dvije apsorpcijske vrpce i to $\nu(\text{N}=\text{O})$ i $\nu(\text{NO})$ koje se pojavljuju u područjima od 1485–1400, odnosno 1110–1050 cm⁻¹.

Uočava se da u spektrima nitrito kompleksa nema vrpce vibracije klaćenja (δ_{wg}) u području oko 620 cm⁻¹ koja je prisutna u spektrima svih nitro kompleksa. Ako nitro ligand u kompleksu djeluje kao kelatni, u spektru se to opaža po pomaku vibracijskih vrpce $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ i $\nu_s(\text{NO}_2)$ prema manjim valnim brojevima, 1350–1260 cm⁻¹ za $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ i 1125–1170 cm⁻¹ za $\nu_s(\text{NO}_2)$. Istovremeno, vibracija deformacije $\delta(\text{ONO})$ javlja se pri većim valnim brojevima, tj. 870–840 cm⁻¹.

LITERATURA:

- C. E. Housecroft and A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed., Pearson Prentice Hall, Harlow, 2008.
 F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed., John Wiley & Sons, New York, 1999.
 K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2009.
 R. A. Bailey, S. L. Kozak, T. W. Michelsen, W. N. Mills, *Coord. Chem. Rev.* **6** (1971) 407–445.
 D. M. L. Goodgame and M. A. Hitchman, *Inorg. Chem.* **4(5)** (1965) 721–725.

4.1. Priprava živina(II) tetra(tiocianato-*N*)kobaltata(II), $\text{Hg}[\text{Co}(\text{NCS})_4]$



Pribor:

čaša (100 cm³, 2 kom.), boca za odsisavanje, Büchnerov lijevak, stakleni štapić

Kemikalije:

kobaltov(II) sulfat heptahidrat, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

amonijev rodanid, NH_4SCN

živin(II) klorid, HgCl_2

Postupak:

Otope se kobaltov(II) sulfat heptahidrat (1,4 g) i amonijev rodanid (1,5 g) u vrućoj vodi (2,5 cm³). Ta se još vruća otopina doda u vruću vodenu otopinu živina(II) klorida (1,35 g u 15 cm³). Dobivena otopina se uz miješanje grije još oko 5 minuta i potom pusti hladiti. Talog se pere vodom uz dekantiranje, zatim filtrira preko Büchnerova lijevka i suši na zraku. Izračuna se iskorištenje. Dobiveni produkt predaje se u epruveti s propisanim podacima.

Filter papir i filtrat se sprema u za tu svrhu pripremljene boce!

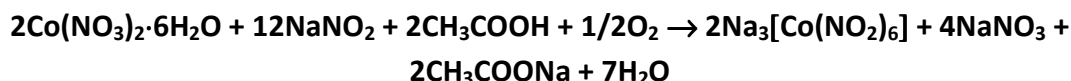
Pitanja:

1. Napišite strukturnu formulu kompleksa.
2. Koja je najčešća koordinacija kobalta(II) u kompleksima i zašto? Navedite primjere.
3. Kako biste odredili postotak tiocianata u kompleksu? Napišite jednadžbe kemijskih reakcija, počevši od reakcija razaranja spoja.
4. Obrazložite pomoću sheme cijepanja energetskih nivoa *d*-orbitala iona Co^{2+} u tetraedarskom polju liganada, u ovom slučaju NCS^- , kakva se magnetska svojstva očekuju za $\text{Hg}[\text{Co}(\text{NCS})_4]$.

Literatura:

G. G. Schlessinger, *Inorganic Laboratory Preparations*, Chemical Publishing Company, Inc. New York, 1962, str. 81.

4.2. Priprava natrijevog heksanitrokobaltata(III), $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$



Pribor:

čša (100 cm³), epruveta za odsisavanje (100 cm³), Erlenmeyerova tikvica, Büchnerov lijevak, obični lijevak, kapalica, stakleni štapić

Kemikalije:

natrijev nitrit, NaNO_2

kobaltov(II) nitrat heksahidrat, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

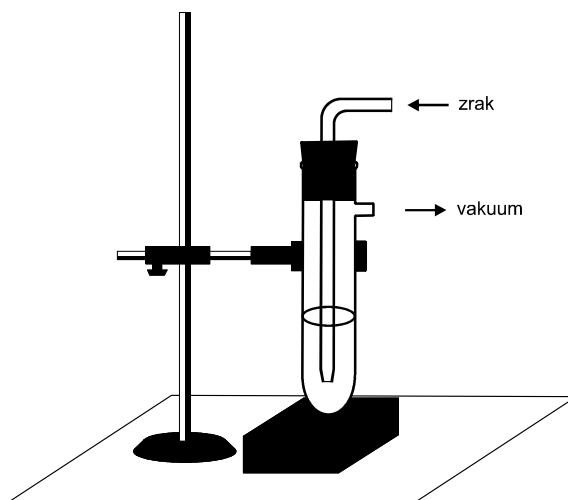
octena kiselina, konc. p.a. CH_3COOH

etilni alkohol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Postupak:

Natrijev nitrit se otopi u vrijućoj vodi (2,5 g u 2,5 cm³) i pusti hladiti do 50 °C. Zatim se u tu otopinu doda kobaltov(II) nitrat heksahidrat (0,9 g). Kada se sva sol otopila dodaje se 1–2 kapi octene kiseline (0,9 cm³, 1:1 otopina). Za vrijeme dodavanja kiseline potrebno je reakcijsku smjesu stalno miješati. Reakcijska smjesa (tamno-smeđe boje) prelije se u epruvetu za odsisavanje i kroz nju propušta jaka struja zraka tijekom pola sata (slika 4.6.). Tijekom ovog procesa dolazi do taloženja nešto narančasto-smeđeg produkta. Otopina i nastali produkt se prebace u čašu te se uz hlađenje na ledenoj kupelji polako uz miješanje dodaje 5 cm³ etanola. Reakcijska smjesa se zatim ostavi hladiti još pola sata. Nastali produkt se zatim filtrira uz odsisavanje, pere nekoliko puta malim obrocima etilnog alkohola i suši na zraku. Dobiveni produkt se predaje u epruveti s propisanim podacima.

Razrjeđivanjem filtrata s 10 cm³ vode i dodatkom 0,05 g kalijeva klorida nastaje netopljiv kalijev heksanitrokobaltat(III).



Slika 4.6. Aparatura za pripremu natrijeva heksanitrokobaltata(III).

Pitanja:

1. Napišite strukturnu formulu $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.
2. $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ se koristi kao analitički reagens za gravimetrijsko određivanje kalija. Kako objašnjavate razliku u topljivosti natrijevog heksanitrokobaltata(III) i kalijevog heksanitrokobaltata(III)?
3. Navedite po primjer za sljedeće tipove kobaltonih kompleksa: a) tetraedarski kompleks kobalta(II), b) visokospinski oktaedarski kompleks kobalta(III).
4. U koju se skupinu kompleksa ubrajaju kobalamini? Ukratko opišite njihovu biološku aktivnost.

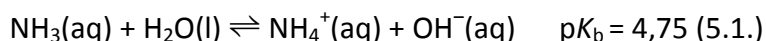
Literatura:

G. G. Schlessinger, *Inorganic Laboratory Preparations*, Chemical Publishing Company, Inc. New York, 1962, str. 104.

5. KOMPLEKSI METALA S DUŠIKOVIM LIGANDIMA

Aminski kompleksi metala

Kompleksi metalnih iona s amonijakom nazivaju se aminima. Amonijak je plin pri sobnoj temperaturi. Tekući amonijak (*t.v.* = $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$) je dobro polarno otapalo pogodno za reakcije koje se primjerice ne mogu provoditi u vodenom mediju. Plinoviti amonijak se jako dobro otapa u vodi (5.1.).



Proučavanje kompleksnih spojeva kobaltova(III) klorida s amonijakom je između ostaloga omogućilo švicarskom kemičaru A. Werneru da postavi svoju teoriju koordinacije koja predstavlja prekretnicu u pristupu tumačenja strukture anorganskih spojeva. Za svoj rad 1913. Werner dobiva Nobelovu nagradu za kemiju.

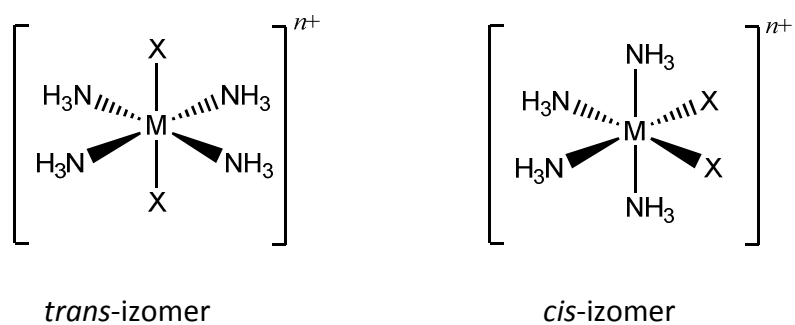
Reakcijom vodene otopine CoCl_3 s amonijakom moguće je izolirati seriju spojeva:

- ljubičasti $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ (**1**)
- zeleni $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ (**2**)
- purpurni $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ (**3**)
- žuti $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ (**4**)

Svoju pretpostavku struktura ovih spojeva Werner je temeljio na eksperimentu sa srebrovim nitratom. Naime, reakcijom vodene otopine spoja **4** s otopinom srebrova nitrata svi kloridni ioni talože u obliku srebrova klorida, reakcijom spoja **3** taloži 2/3 kloridnih iona dok reakcijom spojeva **1** i **2** taloži samo 1/3 kloridnih iona. Izvedeni eksperimenti ukazuju na dva moguća načina vezanja kloridnih iona (ili aniona općenito) u kompleksnom spoju. Tako se razlikuju anioni koji se nalaze u koordinacijskoj sferi metalnog iona i oni koji se nalaze izvan nje. Werner je za spojeve **1** i **2** pretpostavio formulu $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$, za spoj **3** formulu $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ te za spoj **4** formulu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.

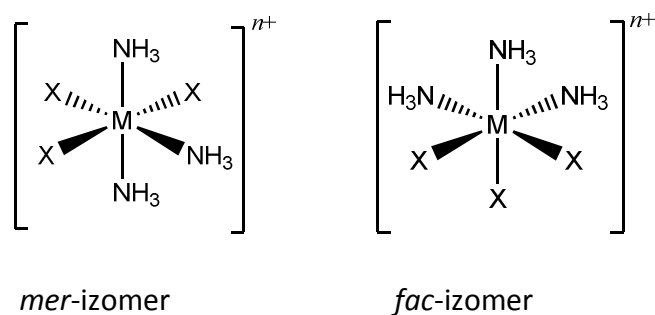
Poznati su aminski kompleksi gotovo svih prijelaznih metala. Posebno su dobro istraženi kompleksi formule $[\text{MX}(\text{NH}_3)_5]^{n+}$ (X = anionski ili neutralni ligand) koji se primjerice koriste kao zaštitna skupina u sintezi peptida.

Kompleksni spojevi opće formule $[\text{MX}_2(\text{NH}_3)_4]^{n+}$ mogu se javiti kao dva geometrijska izomera (*cis*- i *trans*-, slika 5.1.).



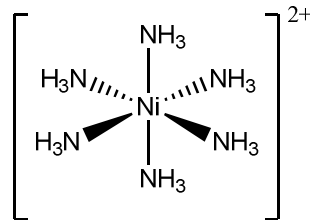
Slika 5.1. Strukturne formule geometrijskih izomera kompleksa $[MX_2(NH_3)_4]^{n+}$.

Moguća su dva geometrijska izomera kompleksa $[MX_3(NH_3)_3]^{n+}$; *mer*- i *fac*- (slika 5.2.).



Slika 5.2. Strukturne formule geometrijskih izomera kompleksa $[MX_3(NH_3)_3]^{n+}$.

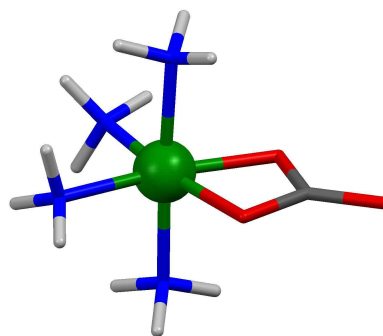
Struktura heksamminniklova(II) klorida dobivenog reakcijom vodenih otopina NiCl_2 i NH_3 sastoji se od kompleksnog kationa $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (slika 5.3.) te od pratećih kloridnih iona. Dodatkom amonijaka u vodenu otopinu niklova(II) klorida nastaje u vodi netopljivi zeleni niklov(II) hidroksid koji se otapa daljnjim dodatkom amonijaka.



Slika 5.3. Strukturna formula kompleksnog kationa $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ u kompleksu $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$.

Ljubičasto-plavi kompleksni ion $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ je u vodenoj otopini stabilan samo u suvišku amonijaka, dok su inače prisutne različite kompleksne jedinice od kojih je najstabilniji ion $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. U kompleksnim spojevima nikla(II) najzastupljenija je oktaedarska koordinacija nikla(II). Ovakvi kompleksni spojevi su paramagnetični te njihova magnetska susceptibilnost iznosi od 2,9 do 3,3 BM.

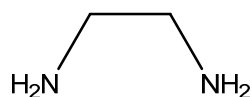
Oksidacijom vodene otopine $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ vodikovim peroksidom uz dodatak koncentrirane otopine amonijaka i amonijeva karbonata nastaje tetraaminkarbonatokobaltov(III) nitrat hemihidrat, $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (slika 5.4.). U strukturi spoja kobaltov(III) ion je oktaedarski koordiniran s 4 molekule amonijaka i jednim kelatno vezanim karbonatnim ionom. Kao što je već ranije navedeno uobičajeni način pripreme kompleksnih spojeva kobalta(III) je oksidacija vodenih otopina soli kobalta(II) (*vidi poglavlje 3. Oksalatni kompleksi metala*).



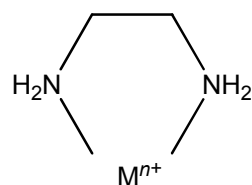
Slika 5.4. Prikaz strukture $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, nitratni ion i kristalna voda izostavljeni su zbog jasnoće prikaza (zelenom bojom označen je Co, crvenom O, sivom C, plavom N, bijelom H).

Kompleksi metala s 1,2-etandiaminom (etilendiaminom)

Amonijak je ligand koji se u kompleksnim spojevima na metalni ion veže monodentatno dok je etilendiamin (en) didentatni ligand (5.2.) s dva donorska atoma te se na metalni ion veže kelatno poput kliješta raka pri čemu nastaje peteročlani prsten (5.3.).

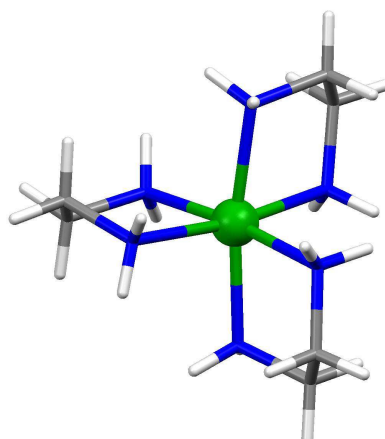


(5.2.)



(5.3.)

Termodinamički su stabilniji kompleksi s polidentatnim ligandima u odnosu na one s monodentatnim. Kompleksi u kojima vezanjem liganda nastaje peteročlani prsten će biti stabilniji što je radijus metalnog iona veći. Kao primjer kompleksa s etilendiaminom može se navesti tris(etilendiamin)niklov(II) klorid dihidrat kompleksni spoj ljubičaste boje (slika 5.5.).



Slika 5.5. Prikaz strukture $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kloridni ioni i molekule kristalizacijske vode izostavljeni su zbog jasnoće prikaza (zelenom bojom označen je Ni, plavom N, sivom C, bijelom H).

Karakterizacija aaminskih kompleksa IR spektroskopijom

U IR spektrima (tablica 5.1.) amminskih kompleksa metala se u području $3400\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ mogu opaziti vrpce antisimetričnog (ν_{as}) i simetričnog istezanja (ν_{s}) veze NH iz NH_3 . Vrpce uzrokovane trima vibracijama deformacije NH_3 liganda pojavljuju se u područjima $1650\text{--}1550$ (antisimetrična deformacijska vibracija, δ_{as}), $1370\text{--}1000$ (simetrična deformacijska vibracija, δ_{s}) i $950\text{--}590\text{ cm}^{-1}$ (deformacijska vibracija zibanja, δ_{rc}). U kompleksima se vrpce istezanja veze NH pojavljuju pri nižim valnim brojevima nego u nekoordiniranom amonijaku i obično su proširene. Vezanjem liganda i nastajanjem veze M–N slabi veza N–H te se odgovarajuće vibracijske vrpce pomiču u područje nižih valnih brojeva. Uz navedeno, na položaj vibracijskih vrpce utječe i anion prisutan u strukturi spoja.

Tako su primjerice vrpce istezanja veze N–H u kompleksima koji u strukturi imaju kloridne ione opažene pri bitno nižim valnim brojevima od analognih kompleksnih spojevima s perkloratnim ionima. Ovakav položaj vibracijskih vrpce objašnjava se nastajanjem vodikove veze tipa N–H⋯Cl.

Neposredna informacija o jakosti veze metal–ligand može se dobiti iz položaja vrpce istezanja veze M–N. Zbog relativno velike atomske mase metalnog iona i zbog niskog reda veze M–N ove se vibracijske vrpce opažaju u području ispod 500 cm^{-1} .

Tablica 5.1. Karakteristične IR vrpce (cm^{-1}) odabranih oktaedarskih heksamminskih kompleksnih spojeva.

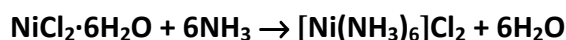
SPOJ	Vibracije istezanja		Vibracije deformacije		
	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3)$	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$	$\delta_{\text{rc}}(\text{NH}_3)$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	3354	3190	1607	1176	685
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$	3397	3312	1618	1263	620
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	3330	3250	1602	1163	654
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	3240	3160	1619	1329	831
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$	3320	3280	1630	1352	803
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	3257	3185, 3130	1630	1307	748

U IR spektrima primarnih amina, poput etilendiamina mogu se u području oko 3335 cm^{-1} opaziti dvije oštre vrpce antisimetričnog i simetričnog istezanja veze N–H. Razmak između ovih apsorpcijskih maksimuma iznosi oko 70 cm^{-1} . Vrpca deformacijske vibracije striženja nalazi se u području $1650\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$ dok se zbog istezanja veze C–N u spektrima primarnih alifatskih amina pojavljuju dvije jake vrpce u području $1220\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$. Kod molekule etilendiamina moguća je *cis*, *trans* i *gauche* konformacija ovisno o kutu interne rotacije. *Trans* oblik nije pogodan za koordinaciju na metalni ion zbog velike razdvojenosti dušikovih atom već se etilendiamin u kelatnom prstenu nalazi u *cis* ili *gauche* obliku što se može nedvojbeno dokazati rentgenskom strukturnom analizom spoja. IR spektroskopijom nije moguće na zadovoljavajući način odrediti konformaciju etilendiamina.

LITERATURA:

- C. E. Housecroft and A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed., Pearson Prentice Hall, Harlow, 2008.
 F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed., John Wiley & Sons, New York, 1999.
 K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2009.
 H. Günzler i H.-U. Gremlich, Uvod u infracrvenu spektroskopiju, Školska knjiga, Zagreb, 2006.

5.1. Priprava heksaamminiklova(II) klorida, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$



Pribor:

čša (100 cm³), menzura (5 cm³), boca za odsisavanje, Büchnerov lijevak, kapalica, stakleni štapić, vodena kupelj

Kemikalije:

niklov(II) klorid heksahidrat, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

otopina amonijaka, konc. NH_3

aceton, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$

Postupak:

U vruću vodenu otopinu niklovog(II) klorida heksahidrata (2 g u 3,5 cm³) polagano se dodaje uz miješanje konc. otopina amonijaka (6 cm³). Tijekom dodavanja amonijaka dolazi do otapanja nastalog zelenog taloga $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Amonijak je potrebno dodavati polagano kako bi reakcija bila potpuna. Dobivena tamnoplava otopina ostavi se stajati pri sobnoj temperaturi oko pola sata (uz povremeno mućkanje). Nastala ljubičasta kristalna supstancija se filtrira preko Büchnerova lijevka, ispere konc. amonijakom i acetonom te osuši na zraku uz vakuum vodene sisaljke. Osušen produkt se pohrani u začepljenu epruvetu, jer duljim stajanjem na zraku gubi amonijak.

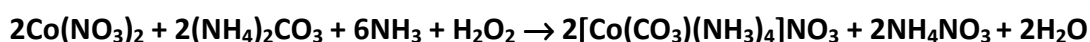
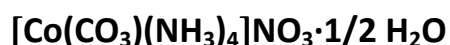
Pitanja:

1. Kako biste kvantitativno odredili sastav kompleksa? Napišite jednadžbe kemijskih reakcija do kojih dolazi tijekom analize, počevši od reakcije razaranja spoja.
2. Kakva magnetska svojstva očekujete za taj kompleks? Objasnite odgovor.
3. Nacrtajte strukturnu formulu bis(dimetilgliksimato)nikla(II).
4. Objasnite na odgovarajućim primjerima intra i intermolekulske vodikove veze.
5. Kakve je boje heksaakvaniklov(II) ion?

Literatura:

G. Marr and B. W. Rockett, *Practical Inorganic Chemistry*, Van Nostrand Reinhold Company, London, 1972, str. 270.

5.2. Priprava tetraamminkarbonatokobaltova(III) nitrata hemihidrata,



Pribor:

Erlenmeyerova tikvica (100 cm³, 2 kom.), menzura (25 cm³), menzura (5 cm³), stakleni štapić, kapalica, porculanska zdjelica, vodena kupelj, boca za odsisavanje, Büchnerov lijevak

Kemikalije:

amonijev karbonat, (NH₄)₂CO₃

otopina amonijaka, konc. NH₃

kobaltov(II) nitrat heksahidrat, Co(NO₃)₂·6H₂O

30%-tna otopina vodikova peroksida, H₂O₂

etanol, C₂H₅OH

Postupak:

Otopi se (NH₄)₂CO₃ (2 g) u vodi (10 cm³) i u tu otopinu doda konc. otopina NH₃ (6 cm³). Uz miješanje u dobivenu otopinu ulije se vodena otopina Co(NO₃)₂·6H₂O (1,5 g u 5 cm³). Potom se u reakcijsku smjesu dodaje pažljivo kap po kap konc. otopine H₂O₂ (1 cm³). Dobivena otopina se prebaci u porculansku zdjelicu i upari na 1/3 volumena (u digestoru). Otopina ne smije vrijeti. Tijekom uparavanja u smjesu se doda još (NH₄)₂CO₃ (0,5 g) u malim obrocima. Uparena otopina se vruće filtrira, filtrat hladi, a nastali kristali izoliraju na uobičajen način filtracijom uz odsisavanje. Na kraju se kristali isperu s malo etanola, osuše i važu. Dobiveni produkt predaje se u epruveti s propisanim podacima. Izračunajte iskorištenje.

Pitanja:

1. Napišite jednadžbu reakcije pripreme [Co(CO₃)(NH₃)₄]NO₃ kao i njegovu strukturnu formulu.
2. Napišite jednadžbu reakcije pripremljenog kompleksa s konc. klorovodičnom kiselinom.
3. Prikažite crtežom moguće načine koordinacije karbonatnog i nitratnog liganda te potkrijepite odgovor s proizvoljno odabranim primjerima.
4. Kakva magnetska svojstva očekujete za izolirani kompleks? Obrazložite svoj odgovor.

Literatura:

G. G. Schlessinger, *Inorganic Laboratory Preparations*, Chemical Publishing Company, Inc. New York, 1962, str. 231.

5.3. Priprava tris(etilendiamin)niklova(II) klorida dihidrata, $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Pribor:

čša (100 cm³, 2 kom.), menzura (10 cm³), lijevak, stakleni štapić, kapalica, vodena kupelj, boca za odsisavanje, Büchnerov lijevak

Kemikalije:

niklov(II) klorid heksahidrat, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

70%-tna otopina 1,2-etandiamina (etilendiamin), $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$

etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Postupak:

Niklovom(II) kloridu heksahidratu (0,85 g) i otopini etilendiamina (1 cm³) doda se voda (5 cm³). U slučaju taloženja nečistoća dobivenu ljubičastu otopinu treba profiltrirati. Reakcijska smjesa se zatim na vodenoj kupelji upari na 1/2 volumena, doda 1 kap otopine etilendiamina i hladi u ledenoj kupelji.

Dobiveni ljubičasti kristalni produkt filtrira se preko Büchnerova lijevka, ispere etanolom te osuši na zraku. Dodatkom etanola u matičnicu te njenim hlađenje moguće je poboljšati prinos reakcije.

Pitanja:

1. Kojoj skupini liganada pripada etilendiamin? Objasnite njihove osnovne karakteristike.
2. Kakva magnetska svojstva očekujete za pripravljeni kompleks? Objasnite odgovor.
3. Objasnite zašto je vodena otopina niklova(II) klorida zeleno, a otopina tris(etilendiamin)niklova(II) klorida ljubičasto obojena?

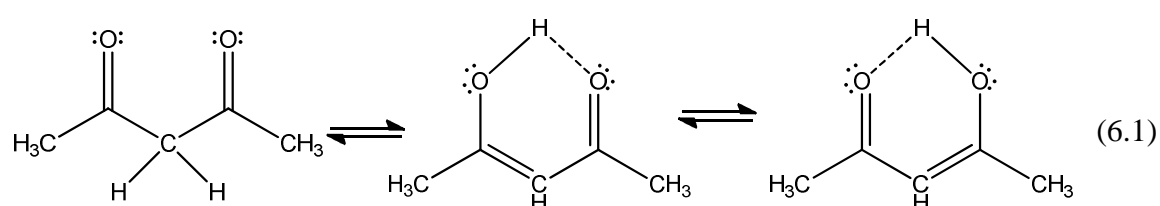
Literatura:

E. G. Rochow, *Inorg. Synth.* **6** (1960) 200.

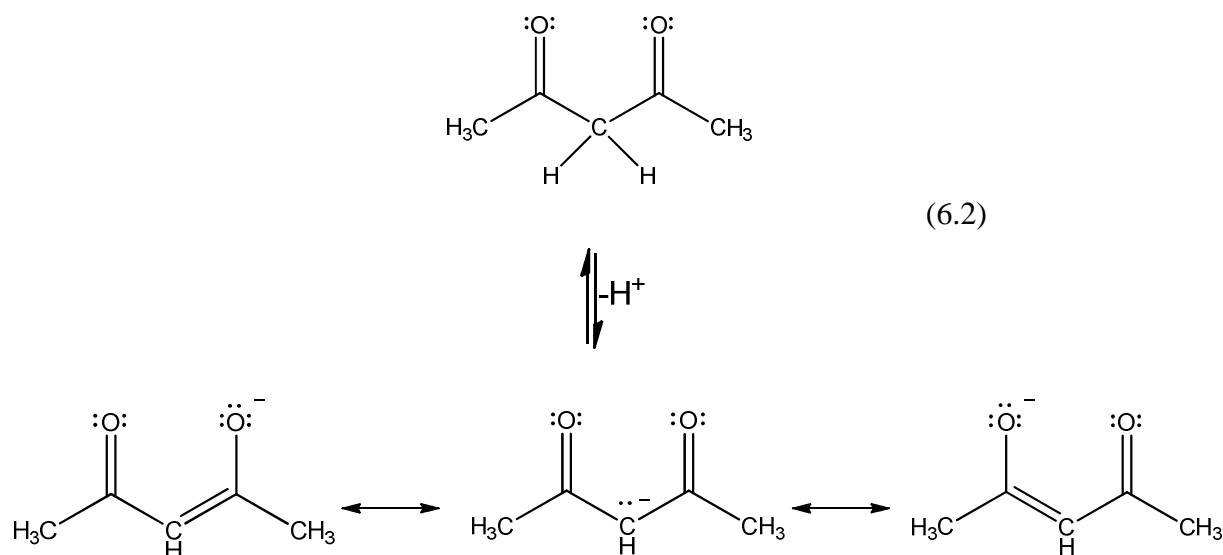
6. METALNI KOMPLEKSI PENTAN-2,4-DIONA

Pentan-2,4-dion

Pentan-2,4-dion ($C_5H_8O_2$) ili acetilaceton pripada skupini organskih spojeva koji se nazivaju β -diketoni. Za β -diketone karakteristično je premiještanje vodikovog atoma s α -ugljikovog atoma karbonilnog spoja na karbonilni kisikov atom (6.1). Sam proces naziva se enolizacija ili keto-enolna tautomerija. Karbonilni i enolni oblici molekule su tautomeri. Reakcija enolizacije je ravnotežan proces u kojem je obično zastupljeniji karbonilni oblik molekule.



Pentan-2,4-dion je slaba kiselina koja u vodenim otopinama disocira pri čemu nastaje rezonancijski stabiliziran pentan-2,4-dionatni (acetilacetonatni) ion (6.2).

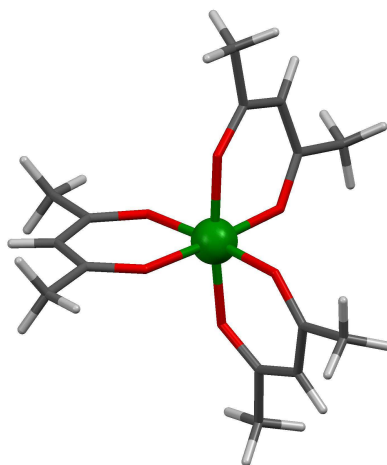


Kompleksni spojevi prijelaznih metala s pentan-2,4-dionom

Poznat je veliki broj metalnih kompleksa s pentan-2,4-dionom kao ligandom. Opisani su kompleksi s koordiniranom neutralnom molekulom pentan-2,4-diona, ali je u najvećem broju spojeva pronađen pentan-2,4-dionatni ion ($C_5H_7O_2^-$). Najčešći način pripreve ove vrste spojeva može se prikazati jednadžbom 6.3.

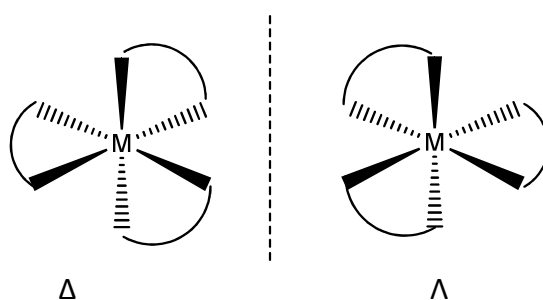


Količina nastalog kompleksa ovisi o pH otopine. Dodatak baze pomiče ravnotežu reakcije 6.3. u smjeru nastajanja kompleksnog spoja. Ukoliko je pH prenizak dolazi do protoniranja pentan-2,4-dionatnog iona i pomicanja reakcije 6.3 u smjeru nastajanja pentan-2,4-diona. U slučaju previsokog pH postoji opasnost od taloženja odgovarajućeg metalnog hidroksida. Pentan-2,4-dionatni ligand najčešće se na metalni ion veže kelatno preko oba kisikova atoma te na taj način nastaje MO_2C_3 šesteročlani prsten. Metalni ioni u kompleksima s pentan-2,4-dionom najčešće su oktaedarski koordinirani. Ovakvi spojevi mogu biti monomerni poput primjerice $[Fe(C_5H_7O_2)_3]$ (slika 6.1.), $[Co(C_5H_7O_2)_3]$, $[Al(C_5H_7O_2)_3]$ i $[Cr(C_5H_7O_2)_3]$.



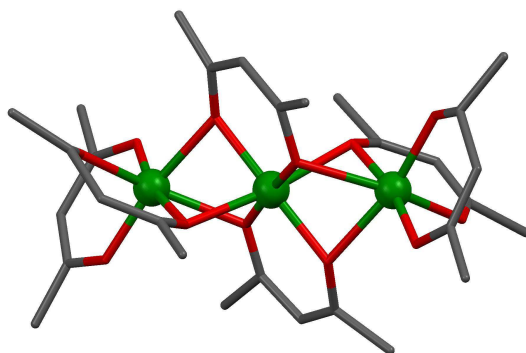
Slika 6.1. Prikaz strukture $[Fe(C_5H_7O_2)_3]$
(zelenom bojom označeno je Fe, crvenom O, sivom C, bijelom H).

Kompleksi formule $[M(C_5H_7O_2)_3]$ kiralne su molekule te razlikujemo enantiomere koji zakreću ravninu polarizirane svjetlosti u lijevo odnosno u desno. Enantiomeri oktaedarskih kompleksa s tri ekvivalentna bidentatna liganda (poput pentan-2,4-dionatnog iona) označavaju se prefiksima Δ (zakretanje u desno) i Λ (zakretanje u lijevo) (slika 6.2.).

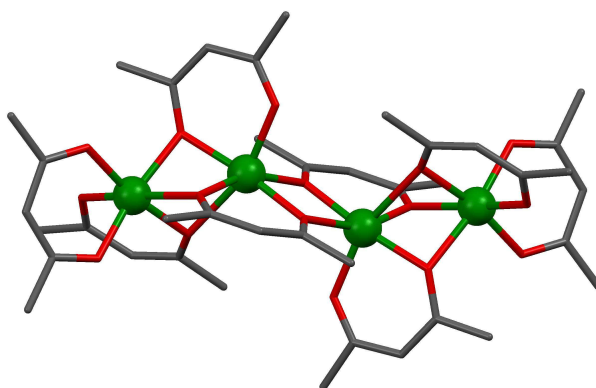


Slika 6.2. Prikaz optičke izomerije kod oktaedarskih kompleksa s tri ekvivalentna bidentatna liganda.

Suprotno tome kompleksni spojevi cinka(II), nikla(II) i mangana(II) s pentan-2,4-dionom su trinuklearni (slika 6.3.) dok je spoj kobalta(II) tetranuklearan (slika 6.4.). U kristalnim strukturama polinuklearnih kompleksnih spojeva pentan-2,4-dionatni ion premošćuje dva odnosno tri metalna iona.

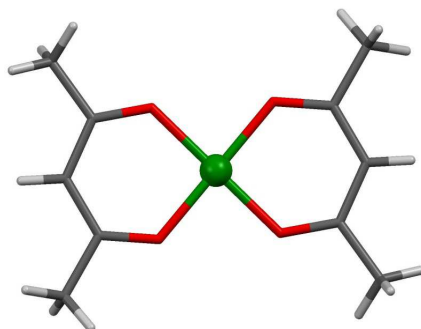


Slika 6.3. Prikaz strukture trinuklearnog $[\{\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\}_3]$, vodikovi atomi izostavljeni su zbog jasnoće prikaza (zelenom bojom označen je Ni, crvenom O, sivom C).



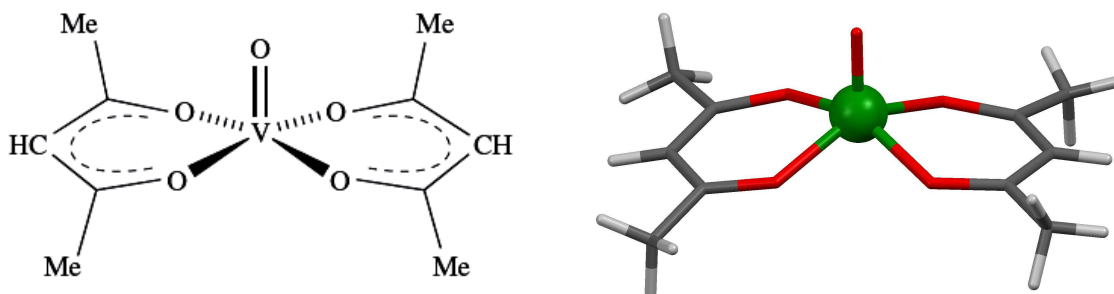
Slika 6.4. Prikaz strukture tetranuklearnog $[\{\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\}_4]$, vodikovi atomi izostavljeni su zbog jasnoće prikaza (zelenom bojom označen je Co, crvenom O, sivom C).

Reakcijom bakrovih(II) soli s pentan-2,4-dionom uz dodatak slabe baze dobiva se spoj $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$ u kojem je bakrov(II) ion kvadratne koordinacije (slika 6.5.)



Slika 6.5. Prikaz strukture $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$ (zelenom bojom označen je Cu, crvenom O, sivom C, bijelom vodik).

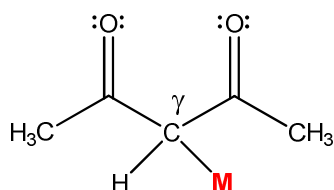
Kompleksni spoj vanadija(IV) s pentan-2,4-dionom može se prirediti redukcijom vanadijevog(V) oksida u kiseljoj otopini. Dodatkom pentan-2,4-diona nastaje plavo-zeleni kompleks $[\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$. Koordinacijski poliedar oko vanadija(IV) je kvadratna piramida (slika 6.6.).



Slika 6.6. Prikaz strukture $[\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$ (zelenom bojom označen je V, crvenom O, sivom C, bijelom H).

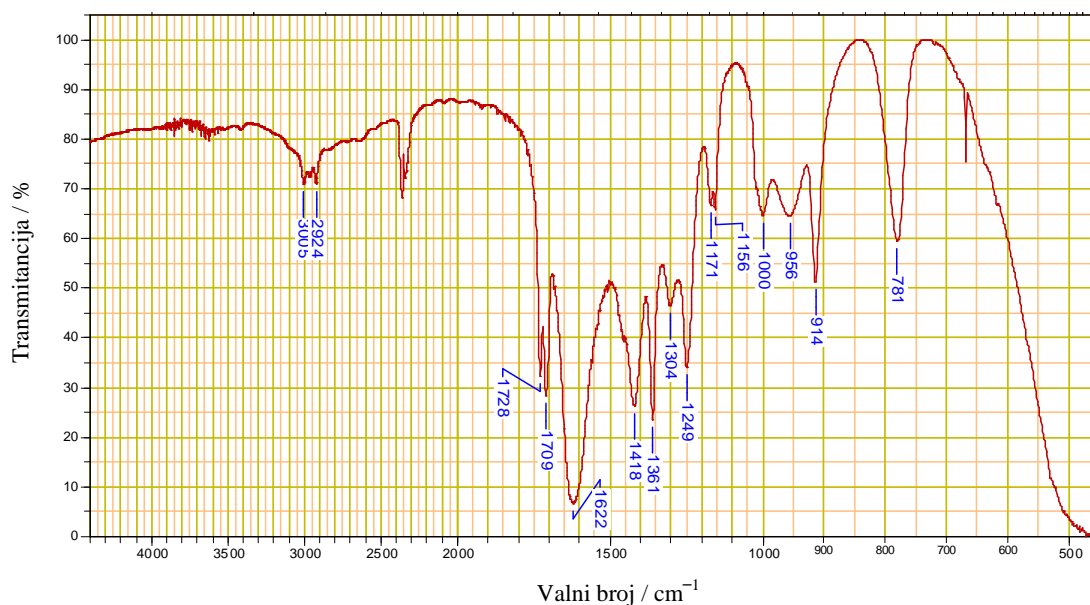
Kada se govori o boji i magnetskim svojstvima ovih spojeva treba naglasiti da pentan-2,4-dionatni ligand slabo cijepa energetske nivoe d -orbitala metalnih iona pa su ovi kompleksi najčešće visokospinski odnosno imaju maksimalni broj nesparenih elektrona. Izuzetak su primjerice oktaedarski kompleksi d^6 -iona (Co^{3+}) koji su i u slabom kristalnom polju dijamagnetični.

Osim kompleksnih spojeva s kelatno vezanim pentan-2,4-dionatnim ligandom poznati su i kompleksi nekih metala poput platine, paladija i žive u kojima je pentan-2,4-dionatni ion koordiniran preko ugljikova atoma u γ -položaju (slika 6.7.).

Slika 6.7. Prikaz vezanja pentan-2,4-dionatnog iona preko ugljikova atoma u γ -položaju.

Karakterizacija pentan-2,4-dionatnih kompleksa IR spektroskopijom

Zbog istovremenog postojanja keto i enolnog oblika (6.1) u IR spektru pentan-2,4-diona (slika 6.8.) se pojavljuju vibracijske vrpce obiju formi. Za enolni oblik su karakteristične: široka vrpca jakog intenziteta u području od $1640\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$ i široka vrpca slabog intenziteta nastala kao rezultat istežanja OH veze u području od $3000\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$. Keto oblik karakteriziraju: dva apsorpcijska maksimuma istežanja veze C=O pri otprilike 1725 cm^{-1} te vrpca srednjeg intenziteta u području od $1300\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ koja je rezultat C–C–C istežanja i deformacije C(C=O)C skupine.



Slika 6.8. IR spektar pentan-2,4-diona.

Vibracijske vrpce opažene u IR spektru slobodnog pentan-2,4-diona se mijenjaju (pomak, promjena intenziteta, nestanak, pojava novih...) nastajanjem pentan-2,4-dionatnog iona i njegovim vezanjem na metal. U tablici 6.1. prikazani su najznačajnije vibracijske vrpce opažene u IR spektrima kompleksnih spojeva željeza(III) i bakra(II).

Tablica 6.1. Karakteristične IR vrpce (cm^{-1}) u spektrima kompleksnih spojeva željeza(III) i bakra(II) s pentan-2,4-dionom

$[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$	$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$	Vibracija
1577, 1552	1570	$\nu(\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{C}=\text{O})$
1529	1525	$\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}=\text{O})$
684	700	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3) + \text{deformacija prstena} + \nu(\text{MO})$
451	433	$\nu(\text{MO}) + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
291	298	$\nu(\text{MO})$

U IR spektru kompleksnog spoja $[\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$ može se uočiti dodatna jaka vibracijska vrpca istezanja $\text{V}=\text{O}$ veze pri otprilike 999 cm^{-1} . Vrpce opažene u području oko 700 cm^{-1} te u području $500\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ potječu od sprege vibracija istezanja MO veze i vibracije deformacije $\text{C}-\text{CH}_3$ skupine, te su osjetljive na promjenu metalnog iona u kompleksu.

LITERATURA:

- C. E. Housecroft and A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed., Pearson Prentice Hall, Harlow, 2008.
 F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed., John Wiley & Sons, New York, 1999.
 K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2009.

6.1. Priprava tris(pentan-2,4-dionato)željeza(III), [Fe(C₅H₇O₂)₃]**Pribor:**

Čaša (250 cm³), čaša (100 cm³), menzura (25 cm³), menzura (5 cm³), termometar, boca za odsisavanje (250 cm³), Büchnerov lijevnik, stakleni štapić

Kemikalije:

željezov(III) klorid, FeCl₃

pentan-2,4-dion (acetilaceton), C₅H₈O₂

natrijev acetat trihidrat, NaOCOCH₃·3H₂O

metanol, CH₃OH

Postupak:

Fino usitnjen željezov(III) klorid (1 g) otopi se u destiliranoj vodi (12,5 cm³). U tu se otopinu tijekom petnaestak minuta dodaje uz dobro miješanje metanolna otopina acetilacetona (1,9 cm³ u 5 cm³ metanola). U nastalu crveno obojenu reakcijsku smjesu dodaje se vodena otopina natrijeva acetata trihidrata (4,23 g u 10 cm³). Smjesa se uz miješanje grije još četvrt sata pri 80 °C na vodenoj kupelji (ili grijaćoj kapi), potom hladi pod tekućom vodom, a na kraju u ledenoj kupelji. Produkt se filtrira uz pomoć Büchnerova lijevka, ispere hladnom vodom i suši četvrt sata uz vakuum vodene sisaljke. Preparat se izvaže, izračuna iskorištenje i preda u epruveti s propisanim podacima.

Pitanja:

1. Napišite jednadžbu priprave tris(pentan-2,4-dionato)željeza(III).
2. Predložite alternativni put do tris(pentan-2,4-dionato)željeza(III) iz elementarnog željeza.
3. Pomoću cijepanja energetskih nivoa *d*-orbitala iona Fe³⁺ u polju acetilacetonatnog liganada obrazložite magnetska svojstva tog kompleksa.
4. Kojoj skupini liganada pripada acetilaceton? Navedite još neke spojeve koji pripadaju toj skupini liganada. Nacrtajte strukturne formule proizvoljno odabranih metalnih kompleksa s predloženim ligandima.

LITERATURA:

J. D. Woollins, *Inorganic Experiments*, WHC, Weinheim, 1994., str. 119.

6.2. Priprava bis(pentan-2,4-dionato)bakra(II), $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$



Pribor:

Erlenmeyerova tikvica (100 cm³, 2 kom.), menzura (25 cm³), menzura (5 cm³), boca za odsisavanje (250 cm³), Büchnerov lijevak, stakleni štapić, kapalica, termometar

Kemikalije:

bakrov(II) klorid dihidrat, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

pentan-2,4-dion (acetilaceton), $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$

natrijev acetat trihidrat, $\text{NaOCOCH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

metanol, CH_3OH

Postupak:

U Erlenmeyerovoj tikvici se načini vodena otopina bakrova(II) klorida dihidrata (1 g u 6 cm³). U tu se otopinu tijekom dvadesetak minuta dodaje kap po kap i uz stalno miješanje metanolna otopina acetilacetona (1,25 cm³ u 2,5 cm³ metanola), a potom vodena otopina natrijeva acetata trihidrata (2,83 g u 5 cm³). Smjesa se grije oko četvrt sata pri 80 °C na vodenoj kupelji (temperaturu je potrebno kontrolirati). Otopina se zatim ohladi do sobne temperature, a potom hlađenje dovrši u ledenoj kupelji. Nastali modrosivi produkt se filtrira, ispere hladnom vodom, suši četvrt sata uz vakuum vodene sisaljke. Preparat se izvaže, izračuna iskorištenje i preda s propisanim podacima u epruveti.

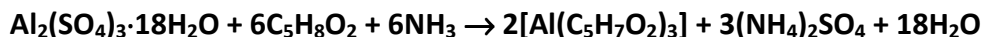
Pitanja:

1. Napišite jednadžbu pripreve $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$. Predložite alternativnu metodu pripreve kompleksa.
2. Zašto se tijekom pripreve dodaje otopina natrijeva acetata?
3. Nacrtajte strukturnu formulu kompleksa.

LITERATURA:

J. D. Woollins, *Inorganic Experiments*, WHC, Weinheim, 1994., str. 121.

6.3. Priprava tris(pentan-2,4-dionato)aluminija(III), $[\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$



Pribor:

Erlenmeyerova tikvica (100 cm³, 2 kom.), menzura (100 cm³), menzura (5 cm³), Büchnerov lijevak, boca za odsisavanje (250 cm³), stakleni štapić, satno staklo

Kemikalije:

pentan-2,4-dion (acetilaceton), $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$

aluminijev sulfat oktadekahidrat, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

otopina amonijaka, NH_3 ($c = 6 \text{ mol dm}^{-3}$)

benzen, C_6H_6

petroleter

univerzalni indikatorski papir

Postupak:

U suspenziju acetilacetona (3,1 cm³) i vode (20 cm³) dodaje se kap po kap otopina amonijaka uz istovremeno miješanje sve dok sav uljasti sloj ne prijeđe u otopinu. Odvojeno se otopi aluminijev sulfat oktadekahidrat (3 g) u vodi (30 cm³) i te dvije otopine se pomiješaju. Smjesa tih dviju otopina mora biti neutralna što se provjerava univerzalnim indikatorskim papirom. Aluminijev(III) acetilacetonat taloži odmah. Talog se filtrira preko Büchnerovog lijevka, ispere vodom i suši na zraku. Produkt se čisti sublimacijom pri tlaku od 1 mmHg ili niže pri 156 °C, ili se prekrizalizira iz benzena ili kloroforma (taloženje se može pospješiti dodatkom petroletera). Izvaže se suhi produkt i izračuna iskorištenje. Izolirani kompleks se preda u epruveti s propisanim podacima.

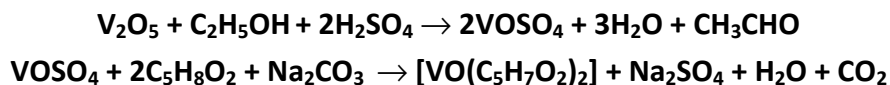
Pitanja:

1. Što se događa kada se u vodenu suspenziju acetilacetona dodaje otopina amonijaka? Napišite odgovarajuću jednadžbu reakcije.
2. Nacrtajte strukturnu formulu tris(pentan-2,4-dionato)aluminija(III), te navedite još neke komplekse aluminija. Nacrtajte njihove strukturne formule.
3. Objasnite što su to kelati. Navedite primjer kelata s nekim drugim ligandom.
4. Opišite postupak kojim se kvantitativno može odrediti aluminij u tom kompleksu.

LITERATURA:

J. D. Woollins, *Inorganic Experiments*, WHC, Weinheim, 1994., str. 117.

6.4. Priprava bis(pentan-2,4-dionato)oksovanadija(IV), $[\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$



Pribor:

tikvica s okruglim dnom (100 cm³), Liebigovo hladilo, menzura (5 cm³), čaša (200 cm³), boca za odsisavanje, Büchnerov lijevak, Erlenmeyerova tikvica (100 cm³), satno staklo, kapalica, stakleni štapić

Kemikalije:

vanadijev(V) oksid, V_2O_5

etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

pentan-2,4-dion (acetilaceton), $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$

10%-tna otopina natrijevog karbonata, Na_2CO_3

sumporna kiselina, konc. p.a. H_2SO_4

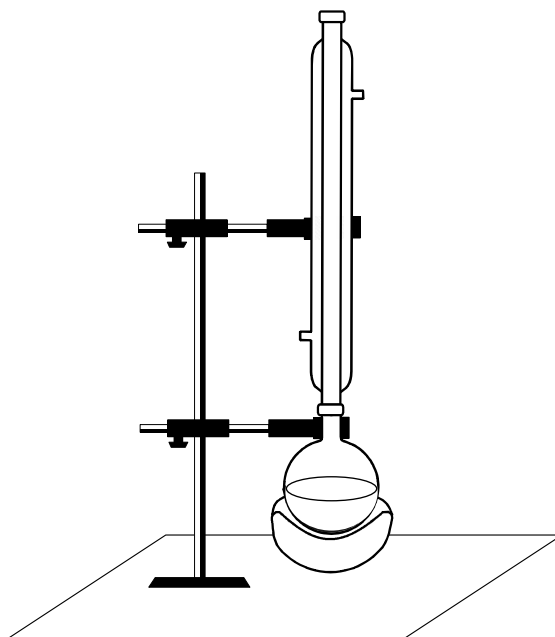
kloroform, CHCl_3

Oprez! Konc. H_2SO_4 ostavlja opekline na koži!

Postupak:

U okrugloj tikvici oprezno se pomiješaju konc. sumporna kiselina (1 cm³) i voda (1 cm³). U tikvicu se najprije ulije voda, a potom pažljivo doda konc. sumporna kiselina. Zatim se u tu otopinu doda etanol (2,5 cm³) i vanadijev(V) oksid (0,5 g). Tako priređena smjesa se grije u okrugloj tikvici uz povratno hladilo 1 do 2 sata, sve dok se boja otopine ne promijeni iz zelene u modru (slika 6.9.).

Sadržaj tikvice se ohladi, otopina oddekantira u čašu te se doda acetilaceton (1,5 cm³). Reakcijska smjesa koja pokazuje kiselu reakciju, neutralizira se opreznim dodavanjem 10% otopine natrijevog karbonata uz miješanje. Potrebno je oko 20 cm³ otopine natrijevog karbonata. Nastali kristalni produkt tirkizne boje se odfiltrira preko Büchnerovog lijevka, ispere s malo hladne vode i osuši na zraku. Izolirani produkt se izvaže, izračuna iskorištenje, te preda u epruveti s propisanim podacima. Kompleks se po potrebi može prekrystalizirati iz kloroforma.



Slika 6.9. Aparatura za pripravu $[\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$

Pitanja:

1. Objasnite kakva magnetska svojstva ima pripravljeni kompleks i zašto?
2. Navedite bar još jedan primjer vanadilovog (VO^{2+}) spoja. Objasnite prirodu veze $\text{V}=\text{O}$ u ovoj vrsti spojeva?
3. Otapanjem $[\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$ u piridinu dolazi do nastanka zeleno obojene otopine iz koje kristalizira produkt. Napišite njegovu strukturnu formulu i navedite o kojem tipu spoja se radi. Vrpca istezanja veze $\text{V}=\text{O}$ u infracrvenom spektru kompleksa $[\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$ opažena je pri 995 cm^{-1} , dok se u spektru produkta koji nastaje reakcijom $[\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$ i piridina nalazi pri 964 cm^{-1} . Kako to objašnjavate?
4. Navedite nekoliko primjera vanadanovih (VO_2^+) kompleksa.

Literatura:

T. Moeller, *Inorg. Synth.* **5** (1957) 113.

7.1. MJERE SIGURNOSTI I ODLAGANJE KEMIKALIJA

Navedene informacije koristite pri izvođenju eksperimenata.

Za vrijeme izvođenja eksperimenata (demonstracijskih pokusa) **uvijek** nosite zaštitne naočale. Ako u opisu postupka piše da se vježba izvodi u digestoru onda to **morate** poštivati radi vlastite sigurnosti kao i svih u vašem okruženju (laboratoriju). Posebnu pozornost posvetite pripravi otopina, a osobito **razrijeđivanju kiselina**. **Zapamtite, otopina koncentrirane kiseline uvijek se dodaje u vodu!** Ne povećavajte količine kemikalija navedene u opisu eksperimenta te ga izvodite **točno** prema uputi za njegovo izvođenje.

Ako nije drugačije regulirano prilikom odlaganja otpadnih kiselina i lužina rukovodite se sljedećim općenitim naputcima:

1. Kiseline se neutraliziraju vodenom otopinom amonijaka ili natrijeva hidrogenkarbonata i tek potom ih se s puno vode može ispustiti u vodovodni izljev.
2. Lužine se neutraliziraju s razrijeđenom klorovodičnom ili limunskom kiselinom te se potom uz puno vode ispuštaju u izljev.

Općeniti postupci odlaganja štetnih anorganskih kemikalija:

BARIJ	Iz otopina barijevih soli barij se taloži kao sulfat ili karbonat i pohranjuje u odgovarajuće boce.
KADMIJ	U otopinu kadmijevih iona se doda otopina natrijeva sulfida kako bi istaložio CdS. Otopina se mora zalužiti dodatkom vodene otopine amonijaka. Talog se filtrira, pere vodom i osušen sprema u odgovarajuće boce. Preostale otopine se s puno vode ispuštaju u izljev.
OSTALI KATIONI	Ako se radi o malim količinama smiju se izravno uz puno vode izliti u izljeve.
KROMATI	Otopinama kromata se dodatkom sumporne kiseline podese pH na 3, potom doda u 50%-tnom suvišku otopina natrijeva bisulfita dok se ne opazi porast u temperaturi. Zatim se s NaOH istaloži talog koji se pohranjuje u odgovarajuće boce.
KOBALT, OLOVO	Analogno kadmiju

MANGAN(II), ŽIVA Analogno kadmiju

NIKAL, SREBRO Analogno kadmiju

Sljedeće organske kemikalije se ne smiju ispuštati u izljev već se odlažu u posebne spremnike:

- Alkoholi i fenoli
- Aldehidi
- Amidi
- Karboksilne kiseline
- Esteri
- Halogenirani ugljikovodici
- Ugljikovodici
- Ketoni