

# Ni, Cu, Zn

Seminar iz anorganske kemije 2

# Zadatak 1.

- U kemiji Ni(II) susrećemo se s kompleksima u kojima je na metalni centar vezan  $\text{NO}_2$  i koordinacijski broj nikla je 6. Kompleksi se razlikuju po načinu vezanja  $\text{NO}_2$ .
- Dodatkom vodene otopine  $\text{NiCl}_2$  u vodenu otopinu kalijevog nitrita nastaje narančasta kristalna supstancija **A**, koja kristalizira u rompskom sustavu s parametrima jedinične ćelije  $a = 7,5988 \text{ \AA}$ ,  $c = 22,400 \text{ \AA}$ ,  $Z$  je tri i gustoća iznosi  $1,961 \text{ g cm}^{-3}$ .
- Zagrijavanjem kompleksa **A** na temperaturi u  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  i uz sniženi tlak nakon 24 sata dobivena je crvena kristalna supstancija **B** i ustanovljeno je da 1 mol kompleksa **A** gubi na masi 3,54 % i da je došlo do vrlo male promjene u parametrima jedinične ćelije. Ukoliko se kompleks **B** hladi nazraku dolazi do ponovne promjene boje u narančastu odnosno nastajanja kompleksa **A**.
- Zagrijavanjem crvenog kompleksa **B** u suhom acetonitrilu nakon nekog vremena dolazi do kristalizacije crvenog produkta **C** koji se morfološki razlikuje od kompleksa **B** i ustanovljeno je da kristalizira u monoklinskom sustavu s parametrima jedinične ćelije  $a = 7,240 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,946 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,120 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98,086$ ,  $Z = 2$  a gustoća iznosi  $2,41 \text{ g cm}^{-3}$ .
- Za razliku od kompleksa **A** i **B** koji su 4:1 elektroliti, kompleks **C** je 3:1 elektrolit. Ligand  $\text{NO}_2$  koji ulazi u sastav sva tri kompleksa na identičan je način vezan u kompleksima **A** i **B**. U kompleksu **C** jedan od  $\text{NO}_2$  liganada koji upotpunjuju oktaedarsku koordinaciju ostvaruje vezu s Ni(II) na drugačiji način.

Na temelju podataka kojima raspolazete kao i poznavanja kemije Ni(II)

- a) Napišite molekulske formule kompleksa **A**, **B** i **C**.
- b) Nacrtajte strukturne formule kompleksa **B** i **C**.
- c) Jesu li kompleksi **B** i **C** izomeri? Zašto?
- d) Jesu li kompleksi **A** i **B** izomeri? Zašto?
- e) Na koji se sve način može vezati  $\text{NO}_2$  na metalni centar kao ligand?
- f) Kako biste odredili sadržaj nikla u kompleksu, a kako sadržaj drugog metala koji ulazi u sastav sva tri kompleksa?

## Zadatak 2.

- Paramagnetičan kompleks nikla(II) **A**, može se dobiti reakcijom vruće vodene otopine niklovog(II) klorida i koncentrirane otopine amonijaka. Kao prvi produkt nastaje zelena supstancija **B**, koja se tijekom reakcije otopi. Iz tamnoplave otopine kristalizira ljubičasti kompleks **A**. Kemijskom analizom kompleksa **A** dobiveni su sljedeći podaci: 0,2657 g uzorka kompleksa otopljeno je u 70 mL 0,1000 mol dm<sup>-3</sup> klorovodične kiseline i suvišak kiseline titriran je 0,1000 mol dm<sup>-3</sup> otopinom natrijevog hidroksida uz metilcrveno kao indikator. Utrošeno je 1,24 mL otopine NaOH. Druga odvaga uzorka (0,3125 g) otopljena je u 6 mol dm<sup>-3</sup> klorovodičnoj kiselini, otopina je razrijeđena vodom, zagrijana i dodan je dimetilglioksim.

- U otopinu je zatim dodana 2 mol  $\text{dm}^{-3}$  otopina amonijaka, što je dovelo do nastanka crvenog taloga koji je ofiltriran, ispran i osušen. Dobiveno je 0,3895 g  $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2$ . Kompleks još sadrži i klor.

a) Napišite reakciju dobivanja spoja A.

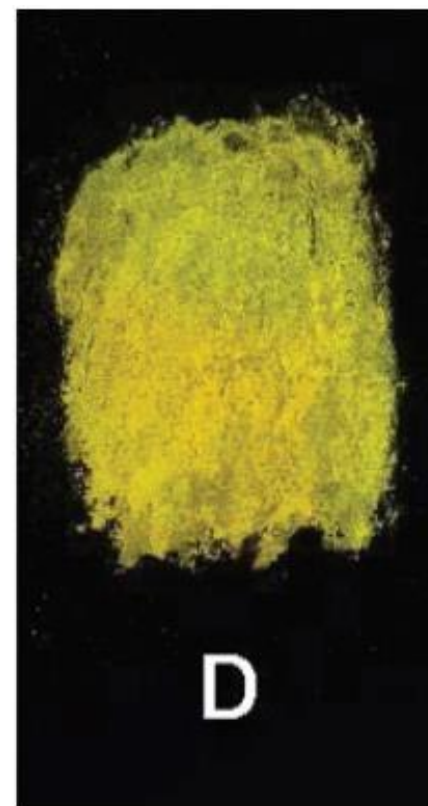
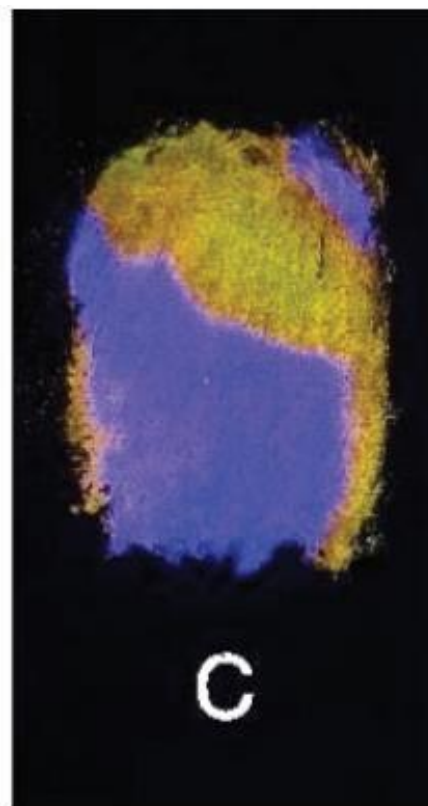
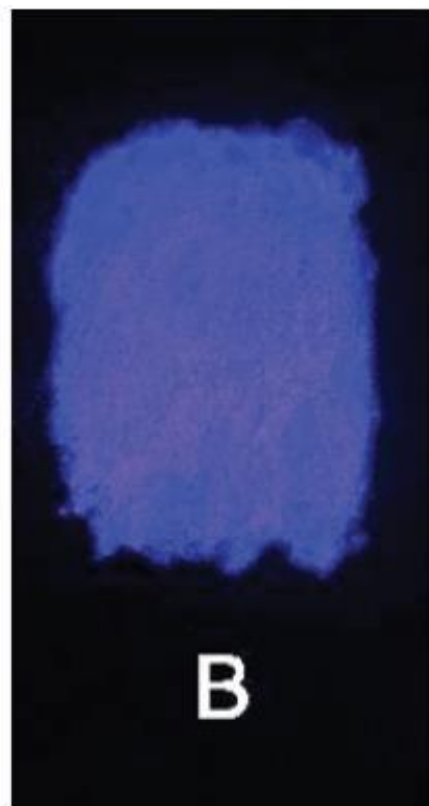
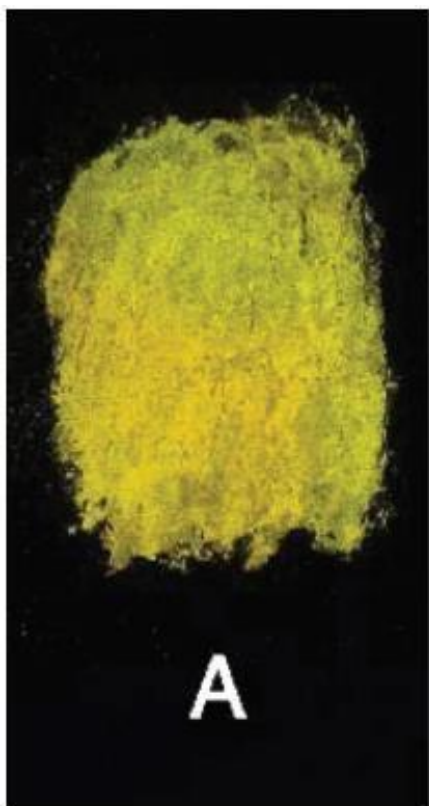
b) Što je po sastavu zeleni talog B?

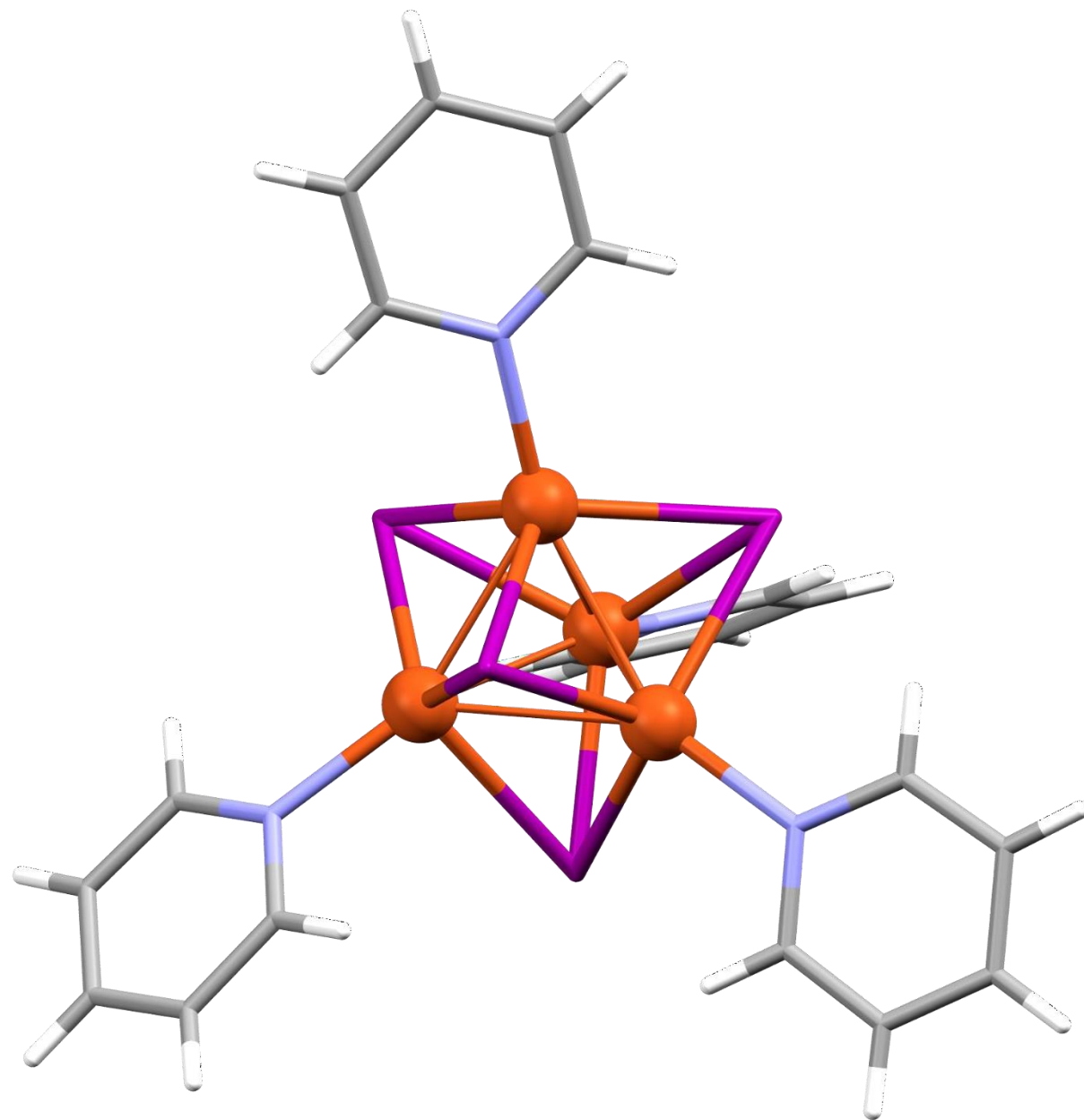
c) Nacrtajte strukturnu formulu spoja A i kompleksa nikla(II) s dimetilgliksimom.

d) Jesu li moguće intramolekulske vodikove veze u kompleksu bis(dimetilgliksimato)nikla(II)? Ako jesu, označite ih na crtežu strukturne formule.

# Zadatak 3.

- Bakrov(II) sulfat otopljen je u vodi te je dodana zakiseljena vodena otopina natrijevog sulfita. Ovakvoj smjesi dodana je otopina kalijevog jodida pri čemu je istaložio bijeli talog **A**. Nakon filtriranja i sušenja talog **A** je zajedno s kalijevim jodidom i malo askorbinske kiseline otopljen u acetonitrilu. U tako dobivenu otopinu, dodana je smjesa piridina i acetonitrila pri čemu nastaje sitan žuti talog **B**. Spoj **B** kristalizira u rompskom sustavu s parametrima jedinične ćelije  $a = 16,032 \text{ \AA}$ ,  $b = 15,510 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,756 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ , a gustoća je  $2,44 \text{ g cm}^{-3}$ . Elementnom analizom određen je sastav: 22,28 % ugljika, 1,87 % vodika, 23,57 % bakra, 47,08 % joda, a ostatak je dušik. Utvrđeno je da je koordinacijski broj bakra jednak 4.







# Zadatak 4.

- Vodenoj otopini bakrovog(II) sulfata dodana je pri sobnoj temperaturi otopina etilendiamina, a zatim, uz snažno miješanje, vodena otopina barijevog tiocijanata. Nastali bijeli talog je ofiltriran, a vodena otopina uparena uz sniženi tlak pri čemu je došlo do nastajanja produkta. Nastali produkt prekrystaliziran je iz vrućeg metanola i dobiveni su ljubičastoplavi prizmatski kristali. Rentgenskom strukturnom analizom ustanovljeno je da kompleks kristalizira u triklinskom sustavu s parametrima jedinične ćelije  $a = 16,032 \text{ \AA}$ ,  $b = 15,510 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,756 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 85,56^\circ$ ,  $\beta = 113,23^\circ$ ,  $\gamma = 125,8^\circ$ ,  $Z = 1$ , a gustoća je  $1,51 \text{ g cm}^{-3}$ . Koordinacijski broj bakrova(II) iona u navedenom kompleksu je šest.
- Nazovite kompleks po pravilima anorganske nomenklature. Napišite reakcije dobivanja kompleksa bakra i nacrtajte njegovu strukturnu formulu. Ako je moguće postojanje izomera, nacrtajte ih.

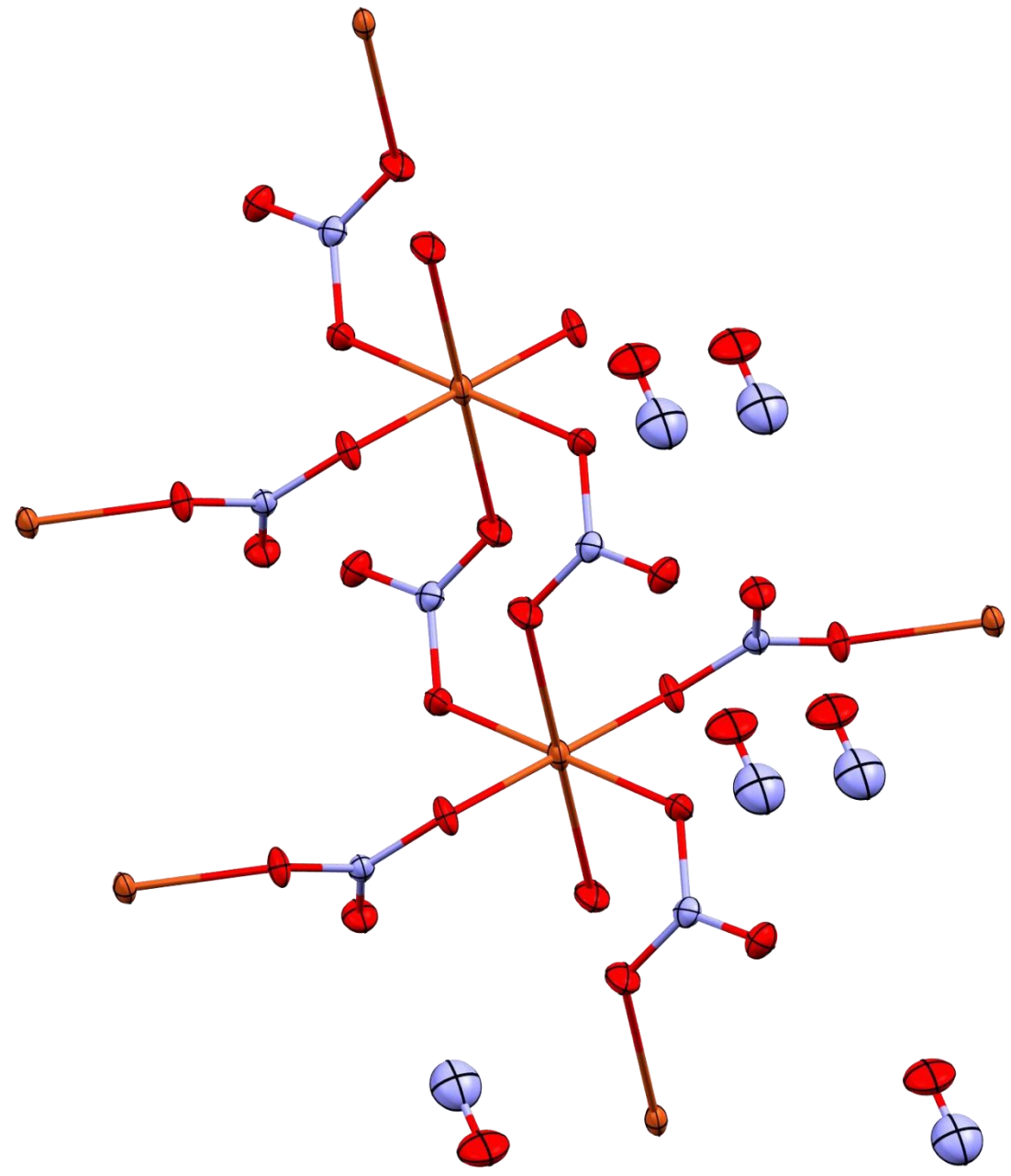
# Zadatak 5.

- Zeleni kloro kompleks bakra(II) priređuje se miješanjem otopina kalijevog klorida i otopine bakrovog(II) klorida. Na osnovi sljedećih podataka odredite sastav kompleksa: 0,2571 g uzorka kompleksa otopi se u razrijeđenoj HCl i bakar istaloži sumporovodikom. Talog se ofiltrira, ispere i reducira vodikom te izvaže talog (0,0641 g). Filtratu se smanji volumen uparavanjem, dopuni do 100 mL i u alikvotni volumen od 50 mL doda otopina natrijevog tetrafenilborata. Dobiveni talog se osuši i vagne kao kalijev tetrafenilborat (0,2883 g). Druga odvaga soli bakra (0,1643 g) otopi se u razrijeđenoj dušičnoj kiselini i dodatkom srebrovog(I) nitrata istaloži srebrov(I) klorid. Opran i osušen talog važe 0,2955 g. Razlika do 100 % odgovara sadržaju vode.

- Na osnovi navedenih podataka odredite formulu bakrovog kompleksa. Rendgenskom strukturnom analizom ustanovljeno je da je duljina veza između bakrovog(II) iona i donornih atoma iz četiriju liganda iznosi 280 pm, dok su preostala dva na udaljenosti od 190 pm. Nacrtajte strukturnu formulu kompleksa i objasnite navedene razlike u duljinama veza.

# Zadatak 6.

- Reakcijom elementarnog bakra u prahu i tekućeg  $\text{N}_2\text{O}_5$ , u atmosferi dušika, nakon nekoliko dana nastaje otopina zelene boje. Uparavanjem  $\text{N}_2\text{O}_5$  nastaju tirkizni kristali kompleksa **A**. Riješena mu je kristalna struktura te je utvrđeno kako kristalizira u monoklinskom sustavu s parametrima jedinične ćelije  $a = 4,659 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,118 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,007 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100,7^\circ$ ,  $Z = 2$ , dok je gustoća  $2,60 \text{ g cm}^{-3}$ . Utvrđeno je kako je kompleks 1:1 elektrolit te se sastoji od kationa koji nastaje reakcijom koncentrirane dušične i klorovodične kiseline. Kompleksni anion se sastoji od heksakoordiniranog bakrovog iona i premošćujućih istovrsnih liganada. U termogravimetrijskoj analizi  $10,250 \text{ mg}$  spoja **A** se žari u struji kisika te zaostaje  $2,950 \text{ mg}$  crne tvari. Elementnom analizom utvrđeno je kako se spoj sadrži još  $20,07 \%$  dušika, a ostatak otpada na kisik.
- Skicirajte kompleksni anion.
- Imenujte spoj **A**.
- Napišite reakciju dobivanja kompleksa **A**.
- Duljine veza  $\text{Cu-O}$  iznose  $1,947 \text{ \AA}$ ,  $1,987 \text{ \AA}$  i  $2,535 \text{ \AA}$ . Objasnite!



# Zadatak 7.

- Cinkov nitrat heksahidrat i anhidrid octene kiseline zagrijava se pri čemu dolazi do nastanka narančastih para. Uparavanjem otopine po završetku reakcije kristalizira bijeli produkt **A**. Zagrijavanjem spoja **A** postupno dolazi do sublimacije bijele kristalne tvari **B**. Spoj kristalizira u kubičnom sustavu (plošno centrirana rešetka) s parametrom  $a = 16,45 \text{ \AA}$ , gustoće  $1,902 \text{ g cm}^{-3}$ . Spoj **B** može se dobiti i reakcijom cinkovog(II) hidroksida s ledenom octenom kiselinom.
- Skicirajte strukturu spoja **B**.
- Napišite reakcije dobivanja spoja **A** i spoja **B**.