



Chemia - laboratorium

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska
Studia stacjonarne, Rok I, Semestr zimowy 2013/14



Dr hab. inż. Tomasz Brylewski

e-mail: brylew@agh.edu.pl

tel. 12-617-5229

Katedra Fizykochemii i Modelowania Procesów
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
A3, I p., pokój 105

Konsultacje: wtorek 10:00-11:00

Amfoteryczność i związki kompleksowe

- definicja i właściwości chemiczne związków amfoterycznych,
- wpływ pH na przebieg reakcji dysocjacji amfolitów,
- budowa jonu kompleksowego (pojęcie atomu centralnego, ligandu oraz liczby koordynacyjnej),
- istota wiązania koordynacyjnego i jej rola w tworzeniu związków kompleksowych,
- zasady nazewnictwa związków kompleksowych,
- równowagi w roztworach związków kompleksowych.

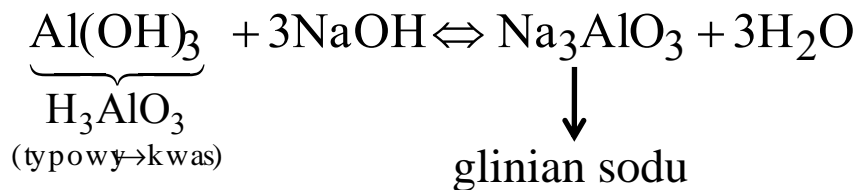
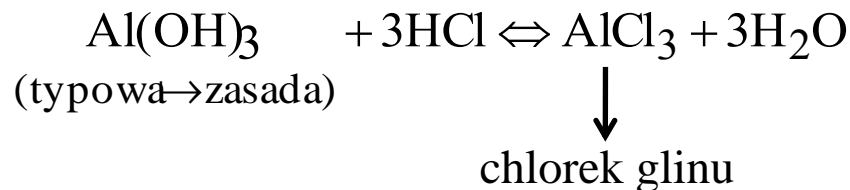
Amfoteryczność - definicja

Na pograniczu między kwasami, odszczepiającymi w wodnym roztworze kationy H^+ , a zasadami, odszczepiającymi OH^- istnieją związki amfoteryczne.

Definicja związku amfoterycznego (amfolitu):

- związki chemiczne, które w zależności od warunków reakcji zachowują się raz jak kwas, a raz jak zasada.

→ Własności związków amfoterycznych np. wodorotlenku glinu \Rightarrow osad $Al(OH)_3$ ulega rozpuszczeniu zarówno po dodaniu kwasu, jak i po dodaniu zasady:



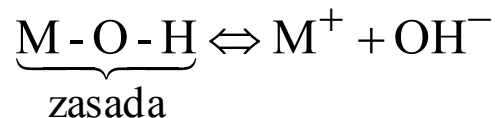
Amfoteryczność - właściwości chemiczne

Podwójne zachowanie się amfolitów \Rightarrow specyficzna struktura:

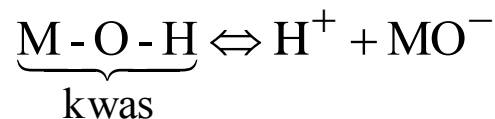
\rightarrow cząsteczkę kwasu i zasady przedstawia w najbardziej ogólny sposób wzorem MOH:



\rightarrow gdy wiązanie zostanie przerwane między metalem i tlenem \Rightarrow **dysocjacja zasadowa**:



\rightarrow gdy wiązanie zostanie przerwane między wodorem i tlenem \Rightarrow **dysocjacja kwasowa**:



\rightarrow Miejsce przerywania wiązania zależy od wiązania łączącego metal z atomami tlenu \Rightarrow siła wiązania między tlenem a wodorem jest taka sama \Rightarrow jeżeli metal:

- przyciąga silnie elektrony \Rightarrow przerywanie wiązania O-H \Rightarrow dysocjacja kwasowa,
- przyciąga słabo elektrony \Rightarrow przerywanie wiązania M-O \Rightarrow dysocjacja zasadowa.

Amfoteryczność

- właściwości chemiczne, cd.

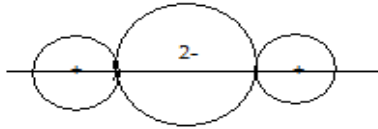
Amfolity należą do grupy pierwiastków, w których siły wiązania metalu z tlenem i tlenu z wodorem są tego samego rzędu \Rightarrow o rodzaju dysocjacji decyduje środowisko reakcji,

- podwójne zachowanie amfolitów podczas dysocjacji zależy od:
- ładunku,
 - promienia jonowego.

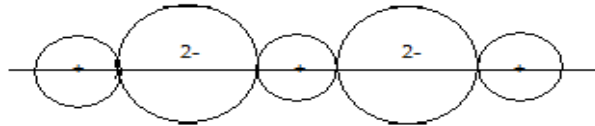
Amfoteryczność

- właściwości chemiczne, cd.

NaOH – wiązanie między Na i O jest nietrwałe $\Rightarrow r_{\text{Na}} \gg r_{\text{H}}$:



$\text{Mg}(\text{OH})_2$ – $\text{Mg}(\text{OH})_2$ jest zasadą słabszą od NaOH $\Rightarrow r_{\text{Mg}} > r_{\text{Na}} \Rightarrow$ ładunek atomu centralnego Mg^{2+} wzrasta \Rightarrow odszczepianie OH^- jest trudniejsze, a H^+ łatwiejsze:



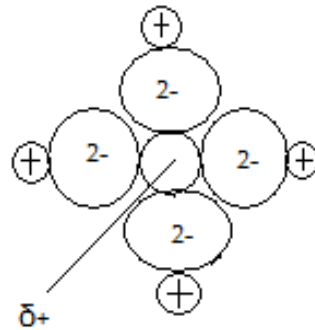
\rightarrow gdy atom pierwiastka centralnego łączącego się z O grupy OH^- jest mniej elektroujemny \Rightarrow atom O silniej przyciąga parę elektronów \Rightarrow silna polaryzacja wiązania,

\rightarrow następuje przesunięcie pary elektronów od atomu centralnego (M) do atomu O i od O do H \Rightarrow wiązanie między M a O słabnie, zaś między O i H ulega wzmocnieniu \Rightarrow odszczepia się jon OH^- i związek wykazuje właściwości zasadowe.

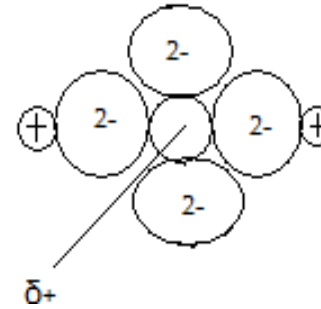
Amfoteryczność

- właściwości chemiczne, cd.

Kwasy, np. w H_3PO_4 , H_2SO_4 i HClO_4 – występują wyraźne cechy odszczepiania H:



H_3PO_4



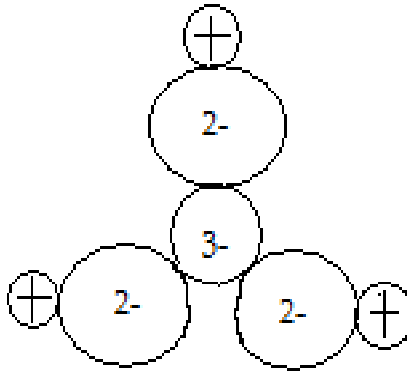
H_2SO_4

→ atom pierwiastka bardziej elektroujemnego przyciąga parę elektronów O wiążącą atom O z atomem centralnym M, para elektronów wiązania między O i H skierowana jest do O
 ⇒ odszczepia się H ⇒ związek o właściwościach kwasowych ⇒ im większa jest elektroujemność atomu centralnego M oraz im mniejsze są rozmiary atomu ⇒ mocniejsze są właściwości kwasowe.

Amfoteryczność

- właściwości chemiczne, cd.

Związek amfoteryczny, np. $\text{Al}(\text{OH})_3$ wykazuje prawie jednakową zdolność odszczepiania jonów OH^- i H^+ :



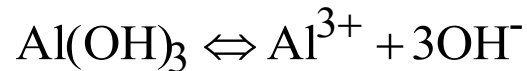
→ atom centralny M wykazuje pośrednią elektroujemność i niezbyt silne i niezbyt słabe zdolności przyłączania pary elektronów \Rightarrow istnieje możliwość zarówno odszczepiania, jak i przyłączania jonów H^+ w zależności od pH roztworu.

Amfoteryczność

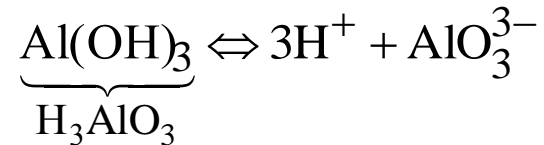
- wpływ pH na dysocjację amfolitów

W procesie dysocjacji amfolitów jednocześnie muszą się tworzyć jony H^+ i OH^-

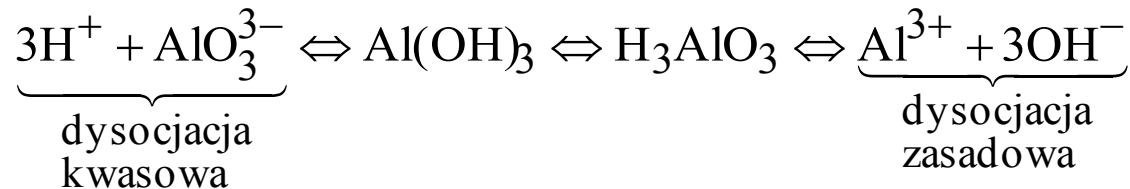
→ część cząsteczek $Al(OH)_3$ dysocjuje według równania:



a część - według równania:



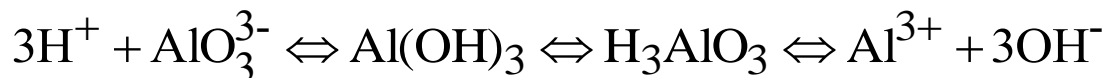
a zatem w równowadze występuje łańcuch równowag sprzężonych:



→ o rodzaju dysocjacji **decyduje pH reakcji**.

Amfoteryczność

wpływ pH na dysocjację amfolitów, cd.



→ dodatek mocnego kwasu ⇒ przesunięcie równowagi w kierunku tworzenia się OH^- ,

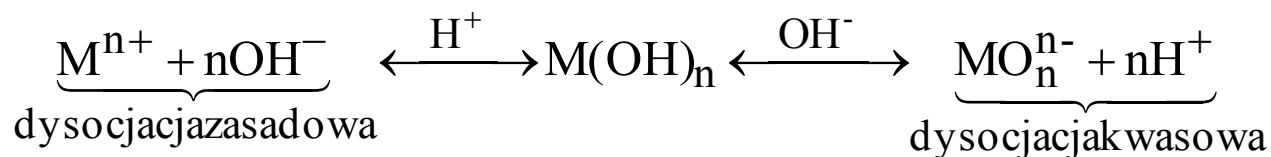
→ dodatek mocnej zasady ⇒ przesunięcie równowagi w kierunku tworzenia się H^+ ,

→ w roztworach kwaśnych dominują kationy Al^{3+} , a alkalicznych aniony AlO_3^{3-} .

Wniosek: w stanie równowagi w roztworach soli glinu obecne są aniony AlO_3^{3-} i kationy Al^{3+} , a ich stosunek zależy od stężenia jonów H^+ w roztworze.

Analogicznie zachowują się inne wodorotlenki amfoteryczne: $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{As}(\text{OH})_3$, itp.

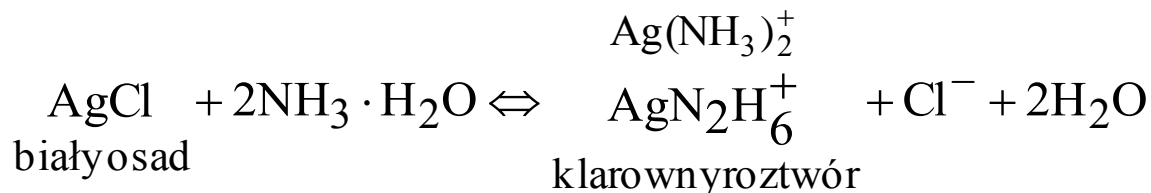
Wpływ pH na przebieg dysocjacji w/w amfolitów można zapisać w uogólnionej postaci:



Związki kompleksowe - wprowadzenie

Oprócz jonów prostych (K^+ , Cl^- , SO_4^{2-}) istnieją jony o złożonej strukturze → powstałe w wyniku łączenia się jonów prostych z jonami o znaku przeciwnym, lub z cząsteczkami obojętymi → w reakcjach zachowują się jako pewna całość o określonych własnościach.

W reakcji rozpuszczania osadu chlorku srebra w nadmiarze wodorotlenku amonu:



powstaje trwały jon $Ag(NH_3)_2^+$, który nie wykazuje reakcji charakterystycznych dla Ag^+ i NH_3 :

→ badania strukturalne ⇒ w jonie kompleksowym $AgN_2H_6^+$ jon Ag^+ otoczony jest 2 cząsteczkami NH_3 leżącymi na jednej linii z jonem srebra, stąd wzór $[Ag(NH_3)_2]^+$,

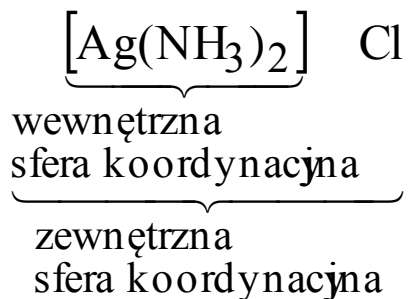
→ Ag^+ – **atom centralny** – połączone z nim cząsteczki amoniaku – **ligandy** lub **addenty**,

→ jon składający się z atomu centralnego i ligandów → **jon kompleksowy** lub **zespolony**,

→ związki zawierające jony kompleksowe → **związki kompleksowe** lub **koordynacyjne**.

Związki kompleksowe - budowa

Jon centralny z ligandami stanowi wewnętrzną sferę koordynacyjną związku, natomiast na zewnętrzną sferę koordynacyjną składają się jony ujemne i dodatnie:



- jony sfery zewnętrznej są związane z jonem zespolonym jonowo (**zachodzi dysocjacja**),
- między jonem centralnym a addentami występuje wiązanie niejonowe (**brak dysocjacji**).

Liczba koordynacyjna jonu centralnego L.K.

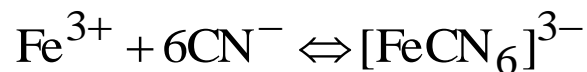
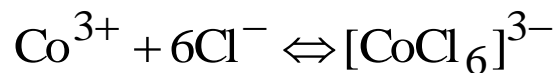
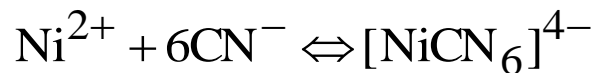
– ogólna liczba ligandów skoordynowanych przez dany jon centralny.

| | | |
|--------------|--|------------|
| <u>Jony:</u> | $\text{Cr}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$ | → L.K. = 6 |
| | $\text{Cd}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ | → L.K. = 4 |
| | Ag^+ | → L.K. = 2 |

| | |
|-------------------|--|
| <u>Przykłady:</u> | $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ |
| | $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ |

Związki kompleksowe - ligandy jednofunkcyjne

Ligandy połączone z atomem centralnym za pośrednictwem jednego atomu → **ligandy jednofunkcyjne** → zajmują jedno miejsce koordynacyjne → np. NH_3 , CO , H_2O , Cl^- , CN^- → tworzą **kompleksy proste** wg. reakcji odwracalnych:

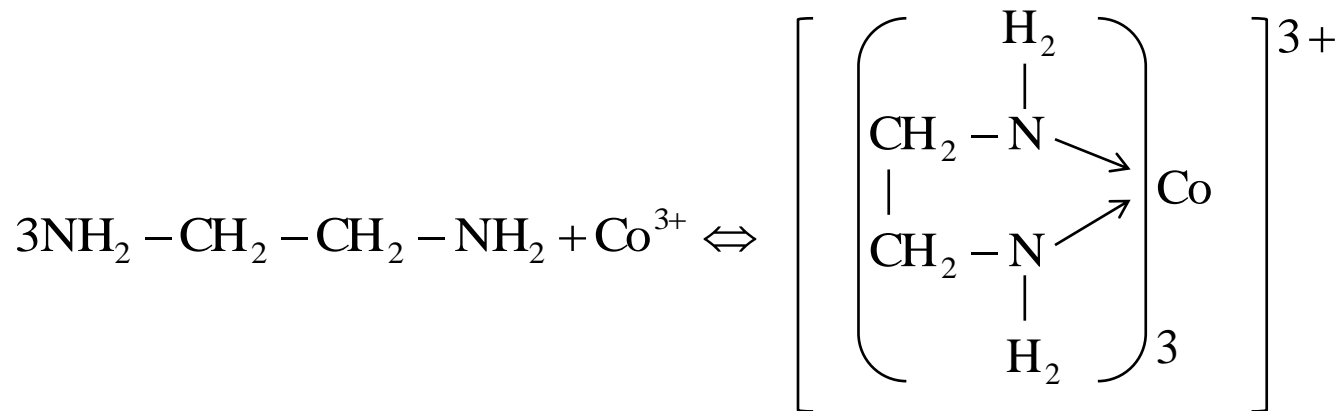


→ atom centralny wykazuje różną liczbę L.K. w zależności od rodzaju ligandu, z którym tworzy kompleks → Ni^{2+} w $[\text{Ni}(\text{CN})_6]^{2-} \Rightarrow \text{L.K.} = 6$, Ni^{2+} w $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \Rightarrow \text{L.K.} = 4$.

Związki kompleksowe - ligandy wielofunkcyjne

Ligandy łączące się z atomem centralnym poprzez dwa lub więcej atomów → **ligandy wielofunkcyjne (ligandy chelatowe)** → kompleksy kleszczowe lub chelatowe:

→ najbardziej znany związek chelatowy to etylenodwuamina $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$, która łatwo tworzy z jonem metalu np. Co^{3+} związek pierścieniowy:



→ trwałość wysoka ze względu na obecność dodatkowych wiązań.

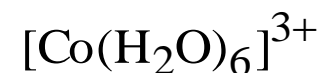
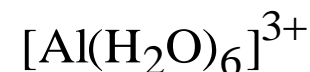
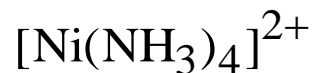
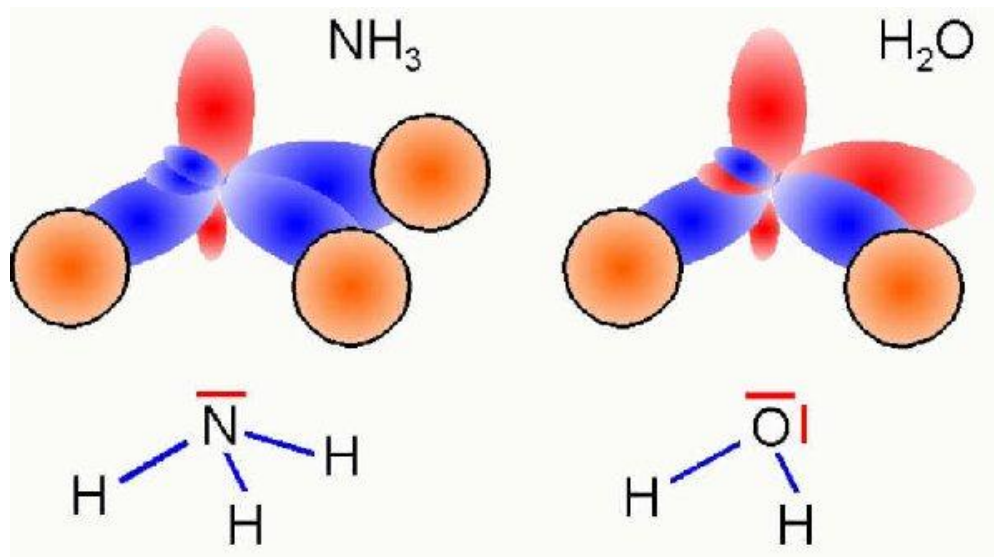
Połączenia chelatowe tworzą się często ilościowo ze śladową ilością danego jonu ⇒ substancje chelatujące znalazły zastosowanie w analizie ilościowej jako odczynniki specyficzne (np. EDTA kwas etylenodwuaminoczteroocowy → 4-kleszczowy związek).

Związki kompleksowe

- istota wiązania koordynacyjnego

W jonach kompleksowych występują wiązania koordynacyjne między jonem centralnym i ligandami dysponującymi **wolnymi parami elektronowymi**.

Struktura elektronowa amoniaku i wody:



→ cząsteczki amoniaku lub wody wprowadzone do roztworu jonów metalu wiążą się z nimi za pomocą wolnych par elektronowych, tworząc **wiązanie koordynacyjne**.

Związki kompleksowe - zasady nazewnictwa

Reguły tworzenia nazw kompleksów:

1. Tworząc nazwę kompleksu wymienia się w pierwszej kolejności nazwy ligandów, a następnie nazwę atomu centralnego. We wzorach kompleksów obowiązuje kolejność odwrotna.
2. Stopień utleniania atomu centralnego podaje się jako cyfrę rzymską w nawiasach okrągłych, po nazwie kompleksu.
3. W kompleksach anionowych do nazwy atomu centralnego dodaje się końcówkę - an, natomiast w kompleksach kationowych nazwa pierwiastka, będącego atomem centralnym pozostaje bez zmian.
4. Obowiązuje alfabetyczna kolejność wymieniania ligandów (zarówno w nazwie, jak we wzorze).
5. Nazwy ligandów anionowych kończą się na - o z wyjątkiem H_2O (akwa), NH_3 (amina), CO (karbonyl) i NO (nitryl).
6. Liczbę ligandów określa się liczebnikiem polskim (jedno-, dwu-, trój-, cztero-, itd.) lub greckim (mono-, bis-, tris-, tetrakis- itd.).

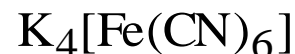
Związki kompleksowe - zasady nazewnictwa, cd.

→ nazwy ligandów nieorganicznych przy tworzeniu nazw związków kompleksowych

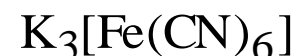
| | | | |
|------------------------------|-----------|---|--------------|
| H ₂ O | akwa | I ⁻ | jodo |
| NH ₂ ⁻ | amido | CO | karbonyl |
| NH ₃ | amina | NO ₂ ⁻ | nitrito-N |
| NO ₃ ⁻ | azotano | ONO ⁻ | nitrito-O |
| Br ⁻ | bromo | NO | nitrozył |
| Cl ⁻ | chloro | O ²⁻ | okso |
| CN ⁻ | cyjano | SO ₄ ²⁻ | siarczano |
| F ⁻ | fluoro | C ₂ O ₄ ²⁻ | szczawiano |
| H ⁻ | hydro | S ²⁻ | tio |
| OH ⁻ | hydrokso | SCN ⁻ | tiocyjaniano |
| O ₂ ⁻ | hyperokso | S ₂ O ₃ ²⁻ | tiosiarczano |
| NH ²⁻ | imido | CO ₂ ²⁻ | węglano |

Przykłady:

– sześciocyjanożelazian(II) potasu



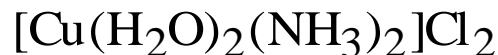
– sześciocyjanożelazian(III) potasu



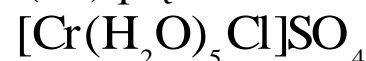
– chlorek czteroaminamiedzi(II)



– chlorek dwuakwadwuaminamiedzi(II)



– siarczan(VI) pięcioakwachlorochromu(III)



– pięciokarbonyłżelaza (II)



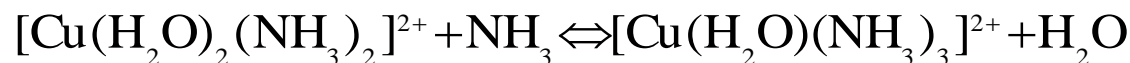
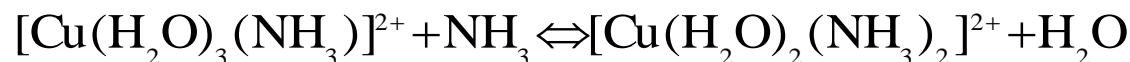
– trójszczawianokobaltan(III) sześćioaminachromu(III)



Związki kompleksowe

- równowagi w roztworach kompleksów

W roztworze wodnym, jon metalu zdolnego do tworzenia kompleksów występuje w postaci jonu uwodnionego (**akwakompleksu**) w wyniku koordynowania cząsteczek wody → np. roztwór soli miedzi(II) zawiera $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ → tworzenie się kompleksów w roztworze polega na wymianie ligandów H_2O na inne ligandy → podstawienie nowych ligandów odbywa się stopniowo, przy czym ustala się szereg równowag:



Stałe równowagi dla powyższych reakcji (przyjęto, że stężenie wody jest stałe):

$$K_1 = \frac{[[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)]^{2+}]}{[[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]} \quad K_2 = \dots \quad K_3 = \dots \quad K_4 = \frac{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]}{[[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3]^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]}$$

→ stałe równowagi K_1, K_2, \dots, K_4 reakcji tworzenia się kompleksów to stałe trwałości - wartość stałej trwałości informuje o trwałości danego kompleksu (im \uparrow stała K_1 , tym \uparrow trwałość kompleksu $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)]^{2+}$ w stosunku do kompleksu $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$).



Istota reakcji amfoterów z kwasami i zasadami - ćwiczenie

Ćwiczenie

Zbadać, które z wymienionych wodorotlenków mają charakter amfoteryczny. Do sześciu probówek wlać po 3 ml następujących soli: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, NiCl_2 , AlCl_3 , ZnSO_4 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, CrCl_3 . W każdej probówce wytrącić osad odpowiedniego wodorotlenku przez zadanie roztworu soli ok. 1 ml wodorotlenkiem NaOH . Osad podzielić na 2 części i zbadać jego rozpuszczalność:

- a) w kwasach, np. HNO_3 ,
- b) w zasadach, np. NaOH .

Reakcje przedstawić odpowiednimi równaniami.



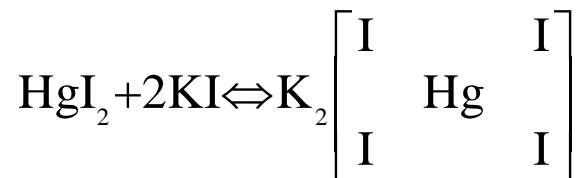
Istota reakcji jonowych przebiegających z utworzeniem związków kompleksowych - ćwiczenie

Ćwiczenie

a) Przeprowadzić poniższą reakcję:



a powstający w tej reakcji czerwony osad rozpuścić w nadmiarze odczynnika zgodnie z niżej zapisanym przebiegiem reakcji:

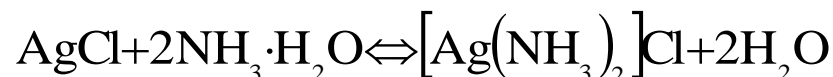


otrzymując bezbarwny związek kompleksowy o nazwie jodortęcian potasu (odczynnik Nesslera – służący do wykrywania jonu amonu NH_4^+).

b) Przeprowadzić poniższą reakcję:



a powstający w tej reakcji biały osad rozpuścić w nadmiarze $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, otrzymując bezbarwny związek kompleksowy chlorek dwuamina srebra zgodnie z przebiegiem reakcji:



Sprawdzić ponadto przy pomocy reakcji na jony Ag^+ odczynnikiem K_2CrO_4 , że w przypadku soli kompleksowej nie ma wolnych jonów Ag^+ w badanym roztworze.