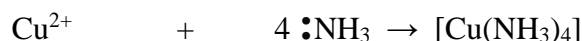


KOMPLEKSNA JEDINJENJA

Kompleksna (koordinaciona) jedinjenja, ili kratko kompleksi, su takva jedinjenja, koja se sastoje od centralnog atoma (jona), vezanog sa određenim brojem drugih jona ili molekula, čineći više ili manje stabilne strukturne jedinice, koje svoju individualnost zadržavaju ne samo u kristalu, već i u rastvoru, a ponekad i u gasovitoj fazi. Atomi ili joni vezani za centralni atom, koji je najčešće atom (jon) prelaznog metala, nazivaju se ligandi. U ulozi liganada javljaju se najčešće anjoni ili neutralni molekuli, tj. takve grupe atoma, koje poseduju slobodne elektronske parove (halogenidni joni, SO_4^{2-} , H_2O , NH_3 itd.), pomoću kojih se po donorsko-akceptorskom mehanizmu ostvaruje veza sa centralnim jonom metala.

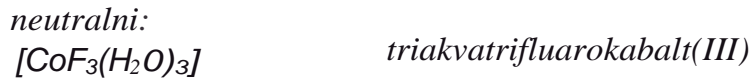
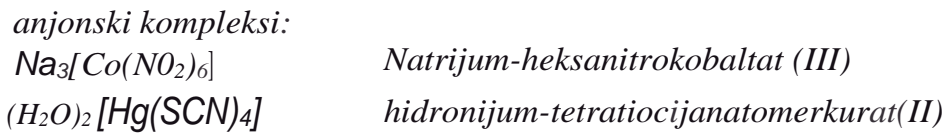
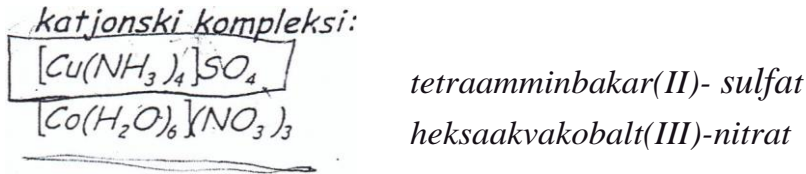
Prema tome, centralni joni/atomi metala sa slobodnim valentnim orbitalama imaju ulogu elektron-akceptora (Luisove kiseline), a ligandi ulogu elektron-donora (Luisove baze):



Treba napomenuti da navedena reakcija nije sasvim korektno napisana, s obzirom da se $\text{Cu}(\text{II})$ -jon, kao i ostali joni metala u vodenom rastvoru ne nalaze slobodni, već su okruženi odgovarajućim brojem (najcesce 4 ili 6) molekula vode, tj. postoje u vidu tzv. akva- kompleksa, pa ova reakcija ustvari predstavlja zamenu koordinovanih molekula vode molekulima amonijaka:

Broj donornih atoma liganada vezanih za centralni atom naziva se koordinacioni broj (KB). S obzirom da se ligandi prema broju atoma koji ostvaruju vezu sa centralnim atomom dele na mono-, bi-, tri-, tetra-, penta- (itd.) -dentatne, KB se može definisati i kao broj monodentatnih liganada vezanih za centralni atom. Poznati su kompleksi sa KB od 2-12, a među njima najčešći su oni sa KB 4 i 6. Tipični predstavnici monodentatnih liganada su halogenidni joni, zatim NCS^- , CN^- , NO_2^- ; OH^- , H_2O i NH_3 , CO , piridin ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, Py), i dr. Od bidentatnih liganada spomenimo ligande kao što su oksalat, ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, ox), etilendiamin ($\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_2 - \text{NH}_2$, en), koji se koordinuju preko dva atoma kiseonika, odnosno dva atoma azota, stvarajući na taj način stabilne petočlane prstenove sa jonima metala. Zbog toga se ovi ligandi, kao i ligandi veće dentatnosti kratko zovu helatima (grčki klješta), a kompleksi helati.

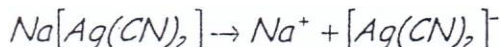
U zavisnosti od odnosa naelektrisanja centralnog atoma i liganada, kompleksi mogu biti katjonski, anjonski i neutralni.



U navedenim primerima, osim poslednjeg, kompleksna jedinjenja se sastoje od kompleksnog jona (katjona, odnosno anjona), koji se uvek pri pisanju stavlja u uglastu zagradu (unutrasnja sfera). i tzv. spoljasnje-sfernog prostog kontra-jona. Kako se iz navedenih koordinacionih formula vidi, pri pisanju formule, kao i u slucaju prostih jedinjenja, prvo se piše katjonski, a zatim anjonski deo jedinjenja. Pri tome se kod kompleksnih jona u uglastoj zagradi prvo piše simbol centralnog atoma, nakon toga slede formule anjonskih liganada, a na kraju neutralnih liganada, pri čemu se u indeksu obavezno označava njihov broj. Pri formiranju naziva, prvo se takođe daje naziv katjonskog dela jedinjenja, bez obzira da li se sastoji od prostog jona ili kompleksa. Naziv samog kompleksnog jona formira se prvo nabrojanjem naziva liganada (ako ima više različitih liganada, onda se oni navode abecednim redom), nakon čega se daje naziv centralnog atoma koji se samo u slučaju kompleksnog anjona završava sufiksom -at, uz prethodno odbacivanje nastavka -um ili -ium od latinskog imena. Kod katjonskih kompleksa koriste se odgovarajući nazivi centralnih atoma elemenata na našem jeziku, na primer bakar, srebro, gvožđe, itd., nakon čega se u svim slučajevima navodi i oksidaciono stanje centralnog atoma.

Nazivi anjonskih liganada se završavaju na -0, napr. fluoro, F^- , hlora, Cl^- , cijano CN^- , hidroksido, OH^- , okso, O^{2-} , tiocijanato, SCN^- , sulfato, SO_4^{2-} , oksalato, $C_2O_4^{2-}$, itd. Voda, amonijak i ugljen-monoksid, CO , se kao ligandi nazivaju akva, ammin, odnosno karbonil. Broj helatnih (polidentatnih) liganada ukazuje se nazivima izvedenih od grčkih brojeva: bis (dva), tris (tri), tetrakis (tetra), pentakis (penta), itd.

U zavisnosti od jačine metal-ligand veze, kompleksna jedinjenja (kompleksni joni) se u rastvoru mogu više ili manje raspadati (disocirati) na jone centralnog atoma i ligande. Kod kompleksa tipa elektrolita, u prvom stepenu dolazi do potpune disocijacije na jone koji čine njegovu spoljašnju sferu i kompleksni jon. Na primer, u vodenom rastvoru $Na[Ag(CN)_2]$; u prvom stepenu dolazi do potpune disocijacije:

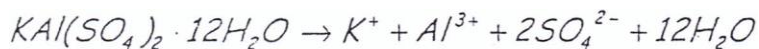


Ovo je i razumljivo, s obzirom da je Na^+ vezan jonskom vezom za $[Ag(CN)_2]^-$.

U drugom stepenu dolazi do delimičnog raspada (disocijacije) kompleksnog jona $[Ag(CN)_2]^-$ na Ag^+ i CN^- jone, pri čemu se uspostavlja ravnoteža koja je pomerenjena na stranu nedisociranih kompleksnih jona:



Upravo se po ovome razlikuju kompleksna od prostih jedinjenja i dvojnih soli, koje se u vodenom rastvoru praktično potpuno razlažu na "proste" jone, kao na primer stipse, tj. dvojne soli opšte formule $M^{+1}M^{+3}(SO_4)_2$



Odgovarajuća konstanta ravnoteže naziva se konstanta nestabilnosti, K_{nst} za navedeni primer ona iznosi:

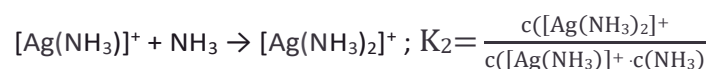
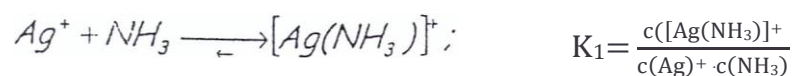
$$K_{nst} = \frac{c(Ag^+) \cdot c^2(CN^-)}{c([Ag(CN)_2]^-)} = 10^{-19} \text{ mol}^2 / \text{dm}^6$$

U slučaju kompleksa $[Ag(NH_3)_2]^+$ K_{nst} iznosi:

$$K_{nst} = \frac{c(Ag^+) \cdot c^2(NH_3)}{c([Ag(NH_3)_2]^+)} = 6 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2 / \text{dm}^6$$

Na osnovu ovoga se može zaključiti da je koncentracija slobodnih (nekompleksiranih) jona Ag^+ u vodenom rastvoru poslednjeg kompleksa za oko $7 \cdot 10^{11}$ puta veća od iste u cijano-kompleksu. Drugim rečima, dicijano kompleks srebra je za isto toliko puta stabilniji od njegovog amonijačnog kompleksa. Prema tome, ukoliko je konstanta nestabilnosti manja, kompleks je stabilniji.

Danas je međutim, uobičajeno da se stabilnost kompleksa, umesto K_{nst} , kvantitativno izražava pomoću konstante stabilnosti K_{st} , koja je recipročna vrijednost konstante nestabilnosti i pokazuje ravnoteže prisutne u reakcijama nastajanja (gradjenja) kompleksnih jona. Naime, kompleksni joni se u rastvoru obrazuju postepeno i za svaki stepen se može napisati odgovarajuća konstanta ravnoteže:



Konstante K_1 i K_2 nazivaju se sukcesivnim, a njihov proizvod predstavlja ukupnu konstantu stabilnosti kompleksa, koja se obeležava sa β :

$$\beta_1 = \frac{c([Ag(NH_3)_2]^+)}{c(Ag^+) \cdot c^2(NH_3)}$$

Kompleks je stabilniji ukoliko je njegova konstanta stabilnosti veća.

Stabilnost kompleksnih jona zavisi od više faktora, kao što su priroda centralnog atoma, priroda i dentantnost liganda, temperature, koncentracija rastvarača i dr.

EKSPERIMENTALNI DIO

Ogled 1. Sličnosti i razlike između prostih, dvojnih i kompleksnih soli u vodenim rastvorima

a) U dve epruvete sipati po 1cm^3 rastvora gvožđe(III)-sulfata , zatim u jednu sipati rastvor NaOH a u drugu rastvor NH_4NCS . Zabeležiti zapažanja i napisati jednačine reakcija.

b) U porecelansku šolju sipati po 5cm^3 rastvora amonijum-sulfata i gvožđe(III) – sulfata iste koncentracije. Rastvor zagrevanjem preko azbestne mrežice upariti do suva, Dobijeni proizvod je dvojna so, amonijum gvožđe(III)-sulfata, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, koju treba rastvoriti u 5cm^3 vode, rastvor podeliti u dve epruvete: 1) u jednu epruvetu dodati rastvor NaOH

2) u drugu epruvetu dodati rastvor NH_4NCS

Zabeležiti zapažanja i napisati jednačine reakcija.

c) U dve epruvete sipati po 1cm^3 rastvora CuSO_4 i dodati čvrst NaCl u višku. Energično promućkati sadržaj epruvete. Zabeležiti boju rastvora. Napisati jednačinu reakcije imajući u vidu da nastaje natrijum-tetrahlorokuprat(II).

Ogled 2. Dobijanje kompleksnih jedinjenja

a) U epruvetu sipati oko 1cm^3 rastvora CuSO_4 i dodati čvrst NaCl u višku. Energично promućkati sadržaj epruvete. Zabeležiti boju rastvora. Napisati jednačinu reakcije imajući u vidu da nastaje natrijum-tetrahlorokuprat(II).

b) Radi se u digestoru!!!!!!

Uzeti na vrh špatule čvrstog kobalt(II)-hlorida-heksahidrata, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ubaciti u epruvetu i delovati na njega sa c.c. HCl . Posmatrati nastajanje plavog tetrahloro-kobalt(II)-jona

Ogled 3. Uticaj temperature na sastav kompleksa

Na zasićen rastvor $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dodati $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ i dobijen rastvor zagrejati. Posmatrati nestajanje ružičaste boje heksaakvakobalt(II)-jona uz istovremeno nastajanje ljubičastog tetraakvadihlorokobalta(II). Rastvor ostaviti da se ohladi i uočiti pojavu prvobitne boje. Objasniti nastale promene.

Ogled 4. Uticaj koncentracije na stabilnost kompleksa

Na zasićen rastvor $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dodati čvrst KNCS . Posmatrati promenu boje rastvora. Napisati jednačinu reakcije imajući u vidu da nastaje tetraizotiocijanatokobaltat(II)-jon. Rastvor potom razblažiti vodom. Zabeležiti promenu koja se desava i napisati jednačinu reakcije.

Ogled 5. Uticaj prirode liganda na stabilnost kompleksa

U epruveti pomešati 1 cm³ rastvora FeCl₃ koncentracije 10⁻³ mol/dm³ sa 1 cm³ rastvora KNCS iste koncentracije. *Crveno* obojenom rastvoru dodati cvrst NaF. Objasniti uočenu promenu boje rastvora i napisati jednačinu reakcije nastajanja heksafluoroferrat(III)-jona

Ogled 6. Razaranje kompleksa

Na rastvor AgNO₃ delovati rastvorom NaCl. Na stvoreni talog delovati rastvorom NH_{3(aq)} do njegovog potpunog rastvaranja. Zabeležiti zapažanja i napisati jednačine reakcija.

Rastvor dobijen u ovom ogledu podijeliti u tri epruvete:

- 1) u jednu dodati rastvor NaOH
- 2) u drugu epruvetu dodati zasićen rastvor KI
- 3) u treću epruvetu dodati rastvor HNO₃ sve do pojave taloga.

Zabeležiti zapažanja i napisati jednačine reakcija.