



Univerzitet u Nišu  
Prirodno-matematički fakultet  
Departman za hemiju  
Katedra za neorgansku hemiju



# Hemija prelaznih metala sa koordinacionom hemijom

*Školska:* 2018/2019. godina

**Prof. dr Nenad S. Krstić**

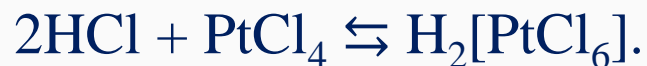
*K9\_P11*

# KOMPLEKSNA JEDINJENJA d-METALA U ANALITIČKOJ PRAKSI

Kompleksiranje je u osnovi brojnih reakcija na kojima se zasnivaju analitički postupci za:

- ✓ razdvajanje,
- ✓ maskiranje,
- ✓ dokazivanje i
- ✓ određivanje jona metala u rastvoru ili u drugim raznovrsnim sistemima i sredinama.

**Po mehanizmu prisajedinjavanja** nastaju uglavnom acido kompleksi i to dodavanjem viška kompleksirajućeg reagensa na so metala:



**Po mehanizmu uvođenja u koordinacionu sferu metala** nastaju akva i amonijačni kompleksi, desjstvom vode, odnosno amonijaka na so metala:



**Kompleksiranje helatizacijom** je postupak građenja stabilnih helata sa polidentatnim helatnim ligandima koji imaju više N- ili O-donor atoma. Sa takvim ligandima kao što je *acac*, *edda*, *edta*, i dr., kompleksiraju se i joni alkalnih i zemnoalkalnih metala koji inače grade mali broj kompleksnih jedinjenja.

## Primena kompleksiranja u hemijskoj sredini

Preko obojenih slabo rastvornih taloga kompleksnih jedinjenja kvalitativno i kvantitativno se određuju neki joni teških metala kao  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  idr.

Primeri nekih obojenih kompleksnih jedinjenja:

$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  - zelen

$\text{Co}[\text{Ce}(\text{CN})_6]_2$  - roze-crven

$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  - žut

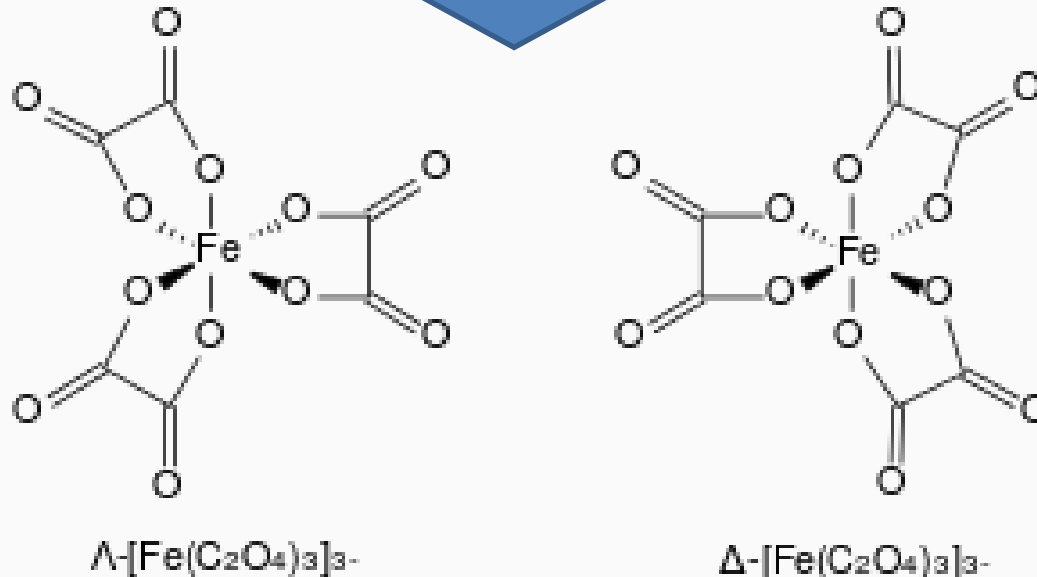
$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  - plav

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ - plav

$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  - crven

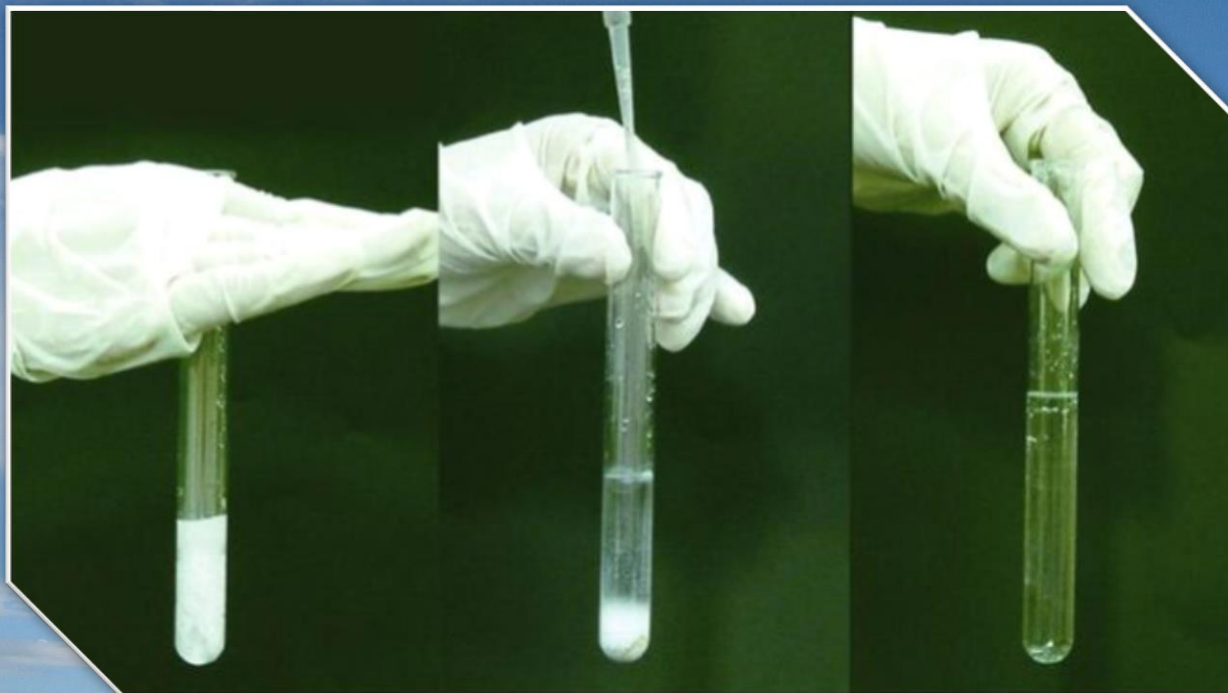
## Primena kompleksnih jedinjenja za maskiranje jona

Kompleksiranjem se neki joni mogu blokirati u rastvoru i pored njih određivati joni nekih drugih metala. Tako se  $\text{Fe}^{3+}$ -jon u rastvoru može „maskirati“ fosfatima, oksalatima ili tartaratima preko odgovarajućih stabilnih kompleksa  $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{ox})_2]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3]^{3-}$ .



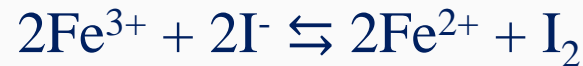
## Primena kompleksa za rastvaranje teško rastvornih taloga

Reakcijama kompleksiranja mogu se rastvoriti neka teško rastvorna jedinjenja srebra(I), bakra(II) i drugih:



## Primena kompleksiranja u cilju promene oksido-redukcionih osobina

Gvožđe(III)-jon se može redukovati jodidima, *ali u prisustvu kompleksirajućih agenasa kao što su fosfati, oksalati, tartarati, ovaj jon ostaje u rastvoru:*



### Primer 1

Razlaganje amonijačnog kompleksa bakra zakišeljavanjem, usled građenja amonijum jona:



## Primer 2

Zamena liganada u unutrašnjoj koordinacionoj sferi metala:



## Primer 3

Reakcije zamene jona u spoljašnjoj koordinacionoj sferi jona metala:



*žuti talog*



*plavi talog*



*crveni talog*



# Analitički značaj titana

## Titanometrija

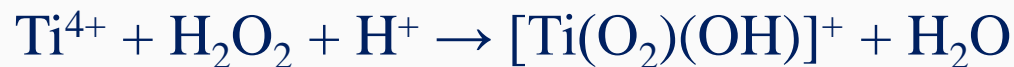
Rastvori  $\text{Ti}^{3+}$  su prilično stabilni, ali je ipak ovaj jon jako redukciono sredstvo da može da redukuje  $\text{H}_2\text{SO}_3$  do  $\text{S}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  do  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{ClO}_3^-$  u  $\text{Cl}^-$ , što je primenjeno u kvantitativnoj hemijskoj analizi tzv. titanometriji:



## Kvalitativna reakcija za dokaz $\text{Ti}^{4+}$ -jona i peroksida

U kiseloj sredini, soli  $\text{Ti}^{4+}$  sa vodonikperoksidom ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), daju intenzivno **žuto-oranž** obojeno kompleksno jedinjenje  $[\text{Ti}(\text{O}_2)(\text{OH})]^+_{(\text{aq})}$ , koje sadrži peroksotitanil jon  $\text{TiO}_2^{2+}$ .

Ovo je kvalitativni dokaz za soli  $\text{Ti}^{4+}$ , i obrnuto za peroksidni jon:



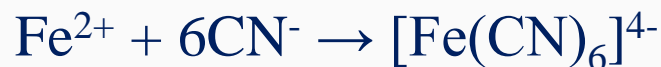
Jon  $\text{Ti}^{3+}$  se u postupku dokazivanja oksiduje do najvišg oksidacionog stanja,  $\text{Ti}^{4+}$ .



# Analitički značaj gvožđa

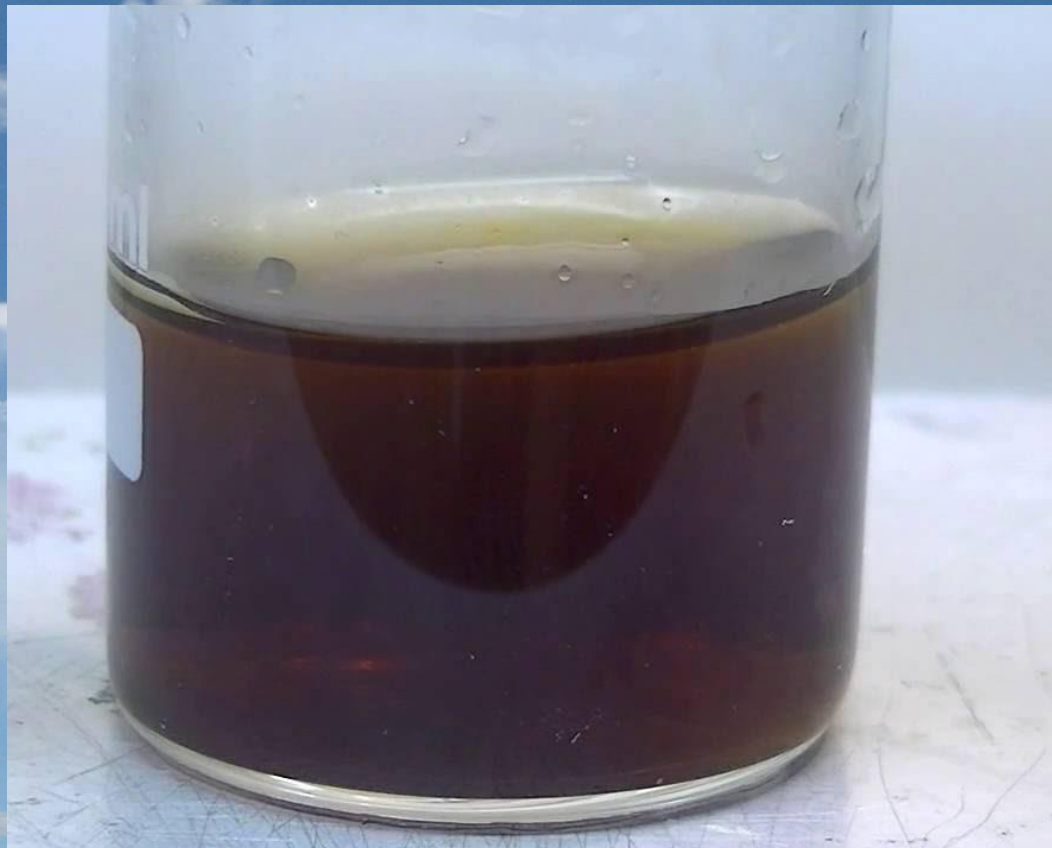
## Dokazivanje sulfidnih jona

$\text{Fe}^{2+}$  gradi sa cijanidnim jonom ( $\text{CN}^-$ ) veoma stabilan kompleksni jon (heksacijanoferat(II) jon):



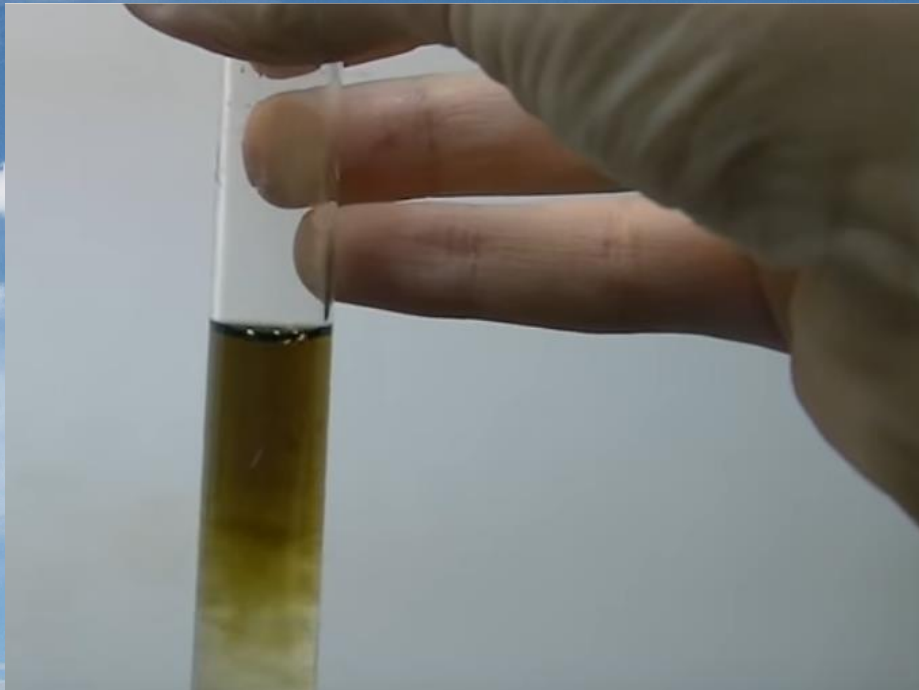
Heksacijanoferat(II) jon je veoma stabilan, samo jedan  $\text{CN}^-$  ligand može biti zamenjen drugim ligandom ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ , ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{NO}$ ). Takvi kompleksi poznati su pod nazivom „*prusijati*“, a nastaju pod dejstvom razblaženih kiselina, toplote ili sunčeve svetlosti na  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  jon u rastvoru odgovarajućeg liganda.

Za dokazivanje *sulfidnih jona* u analitičkoj praksi služi kompleks *pentacijanonitrozilferat(II) jon*  $[Fe(CN)_5NOS]^{4-}$  (ljubičaste boje) koji nastaje mešanjem rastvora sulfida i dokaznog reagensa u slabo baznoj sredini:



## Dokazivanje nitrata

U kvalitativnoj analitičkoj praksi  $\text{Fe}^{2+}$  sa nitratima gradi braon-mrki prsten iznad rastvora *conc.*  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , odnosno pod određenim uslovima nastaje nitrozil katjon koji se vezuje sa  $\text{Fe}^{2+}$ -jonom u kompleks  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2-}$  u kome je Fe formalno sa stepenom oksidacije +1.



<https://www.youtube.com/watch?v=uLh69ukYmrU>

## Turbulensko plavo

Vodeni rastvor cijanidnog kompleksa gvožđa služi kao vrlo osjetljiv reagens za dokazivanje  $\text{Fe}^{2+}$ . Dodavanjem rastvora  $\text{Fe}^{2+}$  u vodeni rastvor cijanidnog kompleksa gvožđa (III)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  nastaje tamno-plavi obojeni koloidni rastvor ili talog – Turbulensko plavo:



# Kvalitativno dokazivanje Fe<sup>3+</sup>

## 1) Reakcija sa kalijum tiocijanatom KSCN

Vodeni rastvor cijanidnog kompleksa gvožđa služi kao vrlo osetljiv reagens za dokazivanje Fe<sup>3+</sup>. Ako se u vodenom rastvoru u kome se nalaze Fe<sup>3+</sup> joni doda nekoliko kristala KSCN dolazi do stvaranja crvene boje usled građenja kompleksnog jona heksatiocijanoferata(III), [Fe(SCN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>:



## 2) Berlinsko plavo

Dodavanjem rastvora Fe<sup>3+</sup> u vodeni rastvor cijanidnog kompleksa gvožđa (II) [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> nastaje tamno-plavi obojeni koloidni rastvor ili talog zavisno od koncentracije jona, Berlinsko plavo:



## Analitički značaj kobalta

### Dokazivanje kalijumovog jona

Natrijum-heksanitrokobaltat(III) taloži iz neutralnih ili slabo kiselih rastvora žuti kristalast talog kalijum-natrijum-heksanitrokobaltat(III),

$\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ :



Ovo je vrlo osetljiva reakcija za identifikaciju  $\text{K}^+$  jona, mada mogu da je daju i amonijačne soli ako se nalaze u rasvoru pa ih treba pre dokazivanja kalijuma ukloniti iz rastvora.

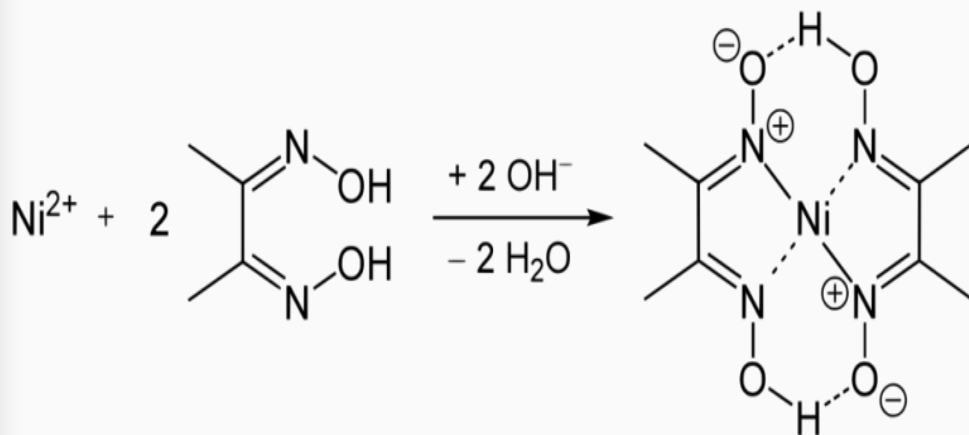




# Analitički značaj nikla

## Dokazivanje $\text{Ni}^{2+}$ jona – Čugajeva reakcija

Dodavanjem dimetilglioksima u rastvor u kome se nalaze  $\text{Ni}^{2+}$  joni nastaje crveni talog *bis(dimetilgliksimato)nikal(II)* jon:



Ova reakcija služi za dokazivanje  $\text{Ni}^{2+}$  jona po Čugajevu. Kompleks  $\text{Ni}^{2+}$  sa dimetilgliksimom je i termostabilan ( $T \sim 160^\circ\text{C}$ ) pa služi i za kvantitativno određivanje nikla u rastvoru.

# Analitički značaj molibdena

## Dokazivanje fosfata

Molibden gradi heteropolikiseline tj. kiseline koje pored centralnog atoma nemetala sadrže i centralni atom metala:  $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$  dodekamolibdatofosforna kiselina, a nastaju od izopolikiseline molibdena i neke slabe neorganske kiseline ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):



Amonijumova so dodekamolibdatofosforne kiseline  $\text{NH}_4[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \times 6\text{H}_2\text{O}$  je žuti talog koji nastaje dejstvom amonijumheptamolibdata na fosforu kiselinu u prisustvu  $\text{HNO}_3$ , koji se u analitičkoj praksi koristi za kvalitativno određivanje fosfora.

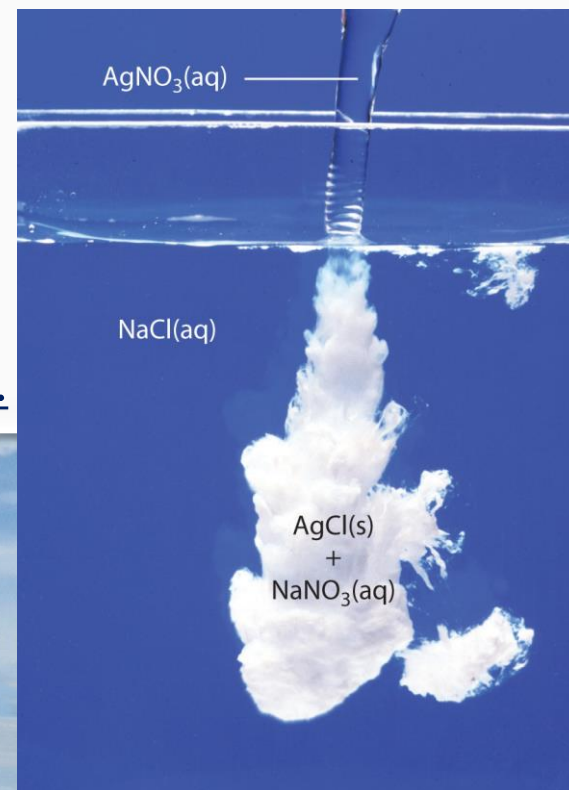
# Analitički značaj srebra

## Dokazivanje hlorida

Kvalitativno određivanje  $\text{Cl}^-$  -jona vrši se pomoću  $\text{Ag}^+$ -jona ( $\text{AgNO}_3$ ), mešanjem odgovarajućih rastvora, pri čemu nastaje beli talog  $\text{AgCl}$  koji se rastvara u amonijaku, jer se formira rastvorno kompleksno jedinjenje diamminsrebro(I) hlorid,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ :



Bromid i jodid srebra se ne rastvaraju u amonijaku.



# Analitički značaj bakra

## Dokazivanje $\text{Cu}^{2+}$ -jona građenjem amonijačnog kompleksa

Amonijak taloži iz rastvora  $\text{Cu}^{2+}$ -jona bazu so zelenkaste boje:



Ova baza so se lako rastvara u višku amonijaka i daje tetraamin bakar(II) sulfat azurno plave boje:



Reakcija je vrlo osetljiva pa služi za kvalitativno i kvantitativno određivanje  $\text{Cu}^{2+}$ -jona u rastvoru i različitim materijalima.



# KATALITIČKO DEJSTVO KOMPLEKSNIH JEDINJENJA

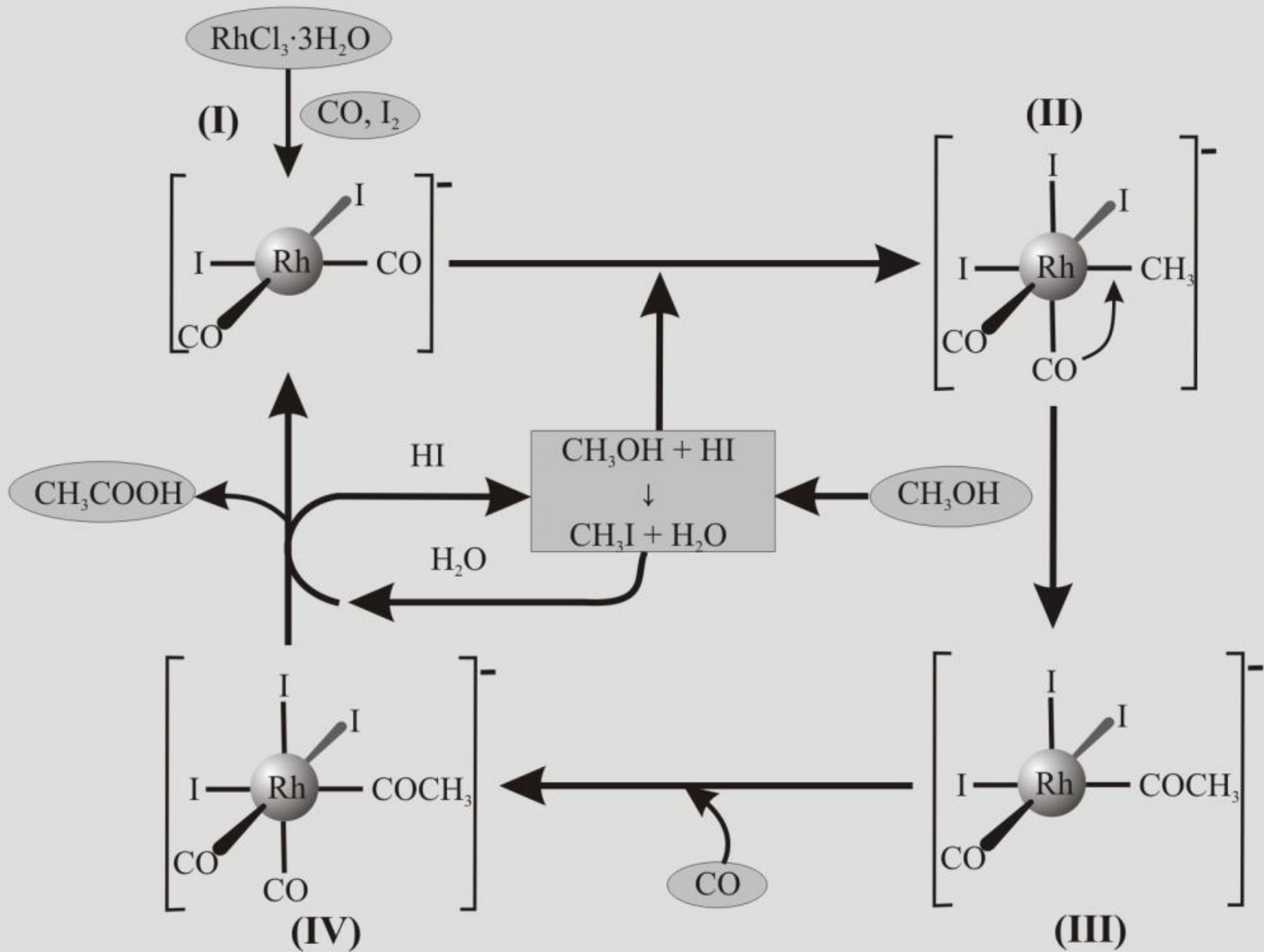
Na bazi prelaznih metala napravljeni su brojni katalizatori koji se primenjuju u realizaciji važnih industrijskih procesa u heterogenoj (proizvodnja  $\text{HNO}_3$ , reforming), i homogenoj (kreking) katalizi.

Kompleksna jedinjenja d-metala: Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Au, Re su nezamenljivi katalizatori za hidrogenizaciju olefina, sintezu aldehida, za sintezu sirćetne kiseline i drugih proizvoda organske hemijske industrije.

## Primer 1.

### *Katalitičko dejstvo diiododikarbonilrodijuma(I) u procesu sinteze sirćetne kiseline.*

- Industrijska sinteza sirćetne kiseline po, takozvanom Monsantoovom postupku, zasniva se na direktnoj karbonilaciji metanola u prisustvu kompleksa rodijuma. Polazna supstanca za dobijanje katalizatora je  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .
- Uvođenjem CO u rastvor rodijum(III)-hlorida, Rh(III) se redukuje do Rh(I) koji u prisustvu joda i malog viška ugljenmonoksida gradi kompleksni anjon  $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$  (I) koji ima katalitičke osobine.
- Rodijum u nešto izmenjenim uslovima oksidativnom adicijom gradi novi kompleks sa koordinacionim brojem 6,  $[\text{RhI}_3(\text{CO})_2\text{CH}_3]$  (II) koji se dalje transformiše u kompleks  $[\text{RhI}_3\text{COac}]^-$  kvadratnopyramidalne strukture (III), koji dodatnom karbonilacijom proširuje koordinacionu sferu Rh i on formira  $\text{O}_h$  kompleks (IV)  $[\text{RhI}_3(\text{CO})_2\text{ac}]$  koji se razlaže na polazni kompleks i acetilhlorid  $\text{CH}_3\text{COCl}$  od koga nastaje sirćetna kiselina



- Metalno zlato, Au: [ ]  $6s^1 5d^{10}$ , je slaboaktivan katalizator među plemenitim metalima, verovatno zbog potpune zaposednudosti d-energetskih podnivoa elektronima koja smanjuje sposobnost za hemisorpciju većih molekula.
- Poznato je da Au hemisorbuje  $H_2$  i alkene tek iznad  $200\text{ }^\circ\text{C}$  verovatno zbog pobuđivanja elektrona i prelaza  $5d \rightarrow 6s$ . Ali zato kompleksna jedinjenja zlata (III) sa alkil fosfinima imaju katalitičko dejstvo.



## Primer 2.

*Katalitičko dejstvo kompleksa  $[AuCl_3(PPh_3)]$ , trihlorotrifenilfosfinzlatu(III) na oksidaciju etina u glioksal.*

- Katalitička reakcija oksidacije etina predstavljena je sledećom jednačinom:



- U tom procesu se kvadratnoplanarni kompleks Au(III) sa fenilfosfinom i tri hloridna liganda redukuje u linearni kompleks Au(I).
- Nastali kompleks zlata (I)  $[AuCl(PPh_3)]$  se dejstvom hlora oksiduje do početnog kompleksa Au(III) sa katalitičkim osobinama.
- Raznovrsni fosfinski kompleksi zlata se primenjuju i pri oksidaciji drugih ugljovodonika, ali i u reakcijama izomerizacije.

## Primer 2.

*Katalitička sinteza aldehida iz alkena preko kompleksa [HCo(CO)<sub>4</sub>] hidrogenotetrakarbonilkobaltata.*



- Uvođenjem CO u rastvor CoCl<sub>2</sub>, kobalt gradi binuklearni karbonil sa koordinacionim brojem 5 koji se u procesu hidriranja razlaže na mononuklearni karbonil [HCo(CO)<sub>4</sub>].
- Nastali kompleks prilikom uvođenja alkena, molekul alkena koordinira preko π-elektrona dvostruke veze i tako nastaje novi kompleks [Hco(CO)<sub>3</sub>alken] kvadratnpiramidalne strukture.
- To novonastalo koordinaciono jedinjenje se daljim uvođenjem CO i H<sub>2</sub> razlaže na dva molekula odgovarajućeg aldehida i polazni binuklearni karbonil.

