

Komplexotvorné reakcie

Všeobecná povaha LK a LZ umožňuje túto koncepciu rozšíriť i na chémiu kovov, pre ktorú je typická tvorba koord. zlúčenín. Ide o rozsiahlu skupinu zlúčenín, predovšetkým prechodných prvkov. Samostatný odbor – **koordinačná chémia**.

Snaha atómov *d*-prvkov prijať elektrónový pár je natoľko výrazná, že katióny prechodných prvkov sú tak vo vodnom roztoku, ako aj v tuhom stave prítomné v podobe akvakomplexov. Napr. v $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ nie je prítomný katión Co^{2+} , ale katión $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ s koordinovanými molekulami vody.

Komplexný katión $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ je zapísaný vo Wernerových zátvorkách (hranaté zátvorky), ktoré vymedzujú jeho **primárnu koordinačnú sféru**. Každý komplex je zložený z centrálného atómu, ktorým je v tomto komplexe atóm Co s oxid. číslom II (Co^{II}). **Centrálny atóm (CA)** komplexu (akceptor voľného elektrónového páru) je atóm, ku ktorému sú naviazané ligandy. **Ligand** (donor voľného elektr. páru) je molekula alebo anión, ktorý sa koordinuje k CA cez jeden alebo viac voľných elektr. párov. Väzba, ktorá takto vzniká, sa nazýva **koordinačná (donorovo-akceptorová)** väzba. Komplex môže byť katiónom, napr. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, aniónom, napr. $[\text{BF}_4]^-$, alebo elektricky neutrálnym, napr. $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$. Komplexné katióny alebo anióny spolu s iónmi opačného náboja (jednoduchými alebo komplexnými), vytvárajú **koordinačné (komplexné) zlúčeniny**, napr. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ alebo $\text{K}[\text{BF}_4]$.

Komplex (komplexná častica) je molekula alebo ión (komplexný kation alebo anión) zložený z centrálného atómu charakterizovaného oxidačným a koordinačným číslom a z ligandov (molekuly alebo ióny), pričom koordinačné číslo centrálného atómu je väčšie než jeho oxidačné číslo.

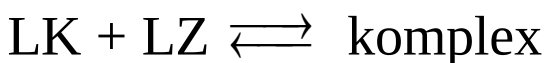
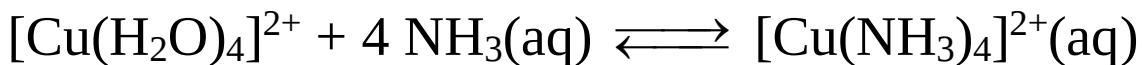
Podľa uvedenej definície možno chápať ako komplexné častice, napr. $[\text{Al}^{\text{III}}\text{F}_6]^{3-}$, $[\text{Si}^{\text{IV}}\text{F}_6]^{2-}$, $[\text{P}^{\text{V}}\text{F}_6]^{-}$, avšak nie $\text{S}^{\text{VI}}\text{F}_6$, $\text{I}^{\text{VII}}\text{F}_7$.

Pojem komplex vznikol v súvislosti s poznatkom, že tieto zlúčeniny sa v roztokoch nerozkladajú, príp. sa rozkladajú iba do určitého stupňa. Ako sa komplexná zlúčenina bude prejavovať v roztoku, bude závisieť od jej chemického zloženia ako aj od charakteru rozpúšťadla, v ktorom je rozpustená.

Konštanty stability komplexov

V roztokoch komplexov jestvujú **výmenné rovnováhy**, týkajúce sa zmien v koordinačnej sfére, pri ktorých sa jeden ligand môže substituovať iným. Podstatnú časť komplexotvorných reakcií vo vodnom prostredí predstavujú reakcie $M^{n+}(aq)$ s rôznymi molekulami alebo aniónmi za vzniku komplexov.

Napr. reakciou svetlomodrého roztoku $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ s bezfarebným roztokom amoniaku veľmi rýchlo vzniká tmavomodrý roztok tetraamminmed'natého komplexného katiónu $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

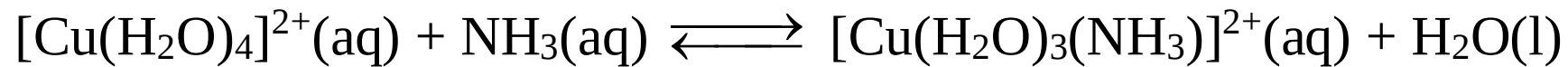


Komplexotvorné reakcie sú reakcie Lewisovej kyseliny s Lewisovou zásadou za vzniku komplexu.

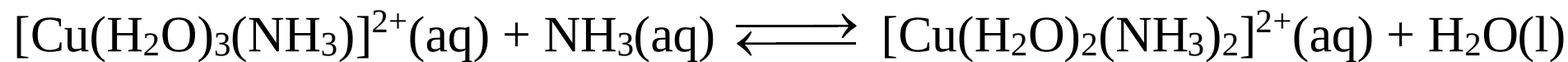
Obr. 12.15 Reakcia $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ s roztokom amoniaku.



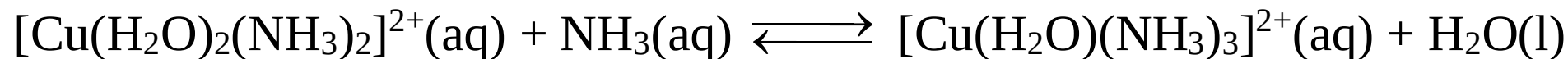
Pretože tvorba tetraamminmednatého komplexného katiónu $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ prebieha postupne, je rovnováha sumou štyroch po sebe idúcich rovnováh:



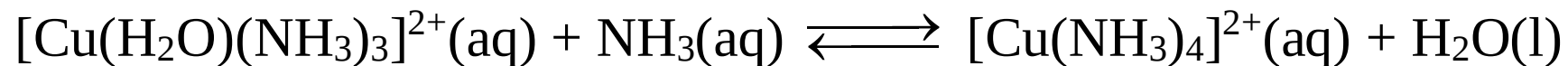
$$K_1 = \frac{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)]^{2+}}{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}[\text{NH}_3]} = 1,9 \cdot 10^4$$



$$K_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}}{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)]^{2+}[\text{NH}_3]} = 3,5 \cdot 10^3$$



$$K_3 = \frac{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3]^{2+}}{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}[\text{NH}_3]} = 7,9 \cdot 10^2$$



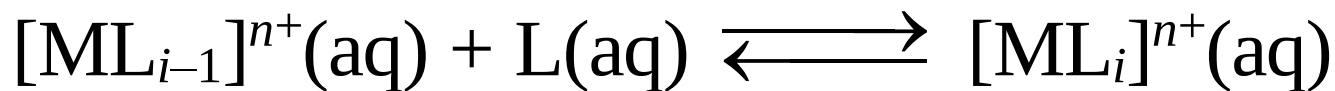
$$K_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3]^{2+}[\text{NH}_3]} = 1,5 \cdot 10^2$$

Treba zdôrazniť, že vo vodnom roztoku obsahujúcom mednatú soľ a amoniak sa ustaľujú uvedené rovnováhy súčasne.

V roztoku sa teda nachádzajú častice – $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ a $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ – s rôznou koncentráciou. Hodnoty K_1 až $K_4 \gg 1$, čo poukazuje na posun rovnováh v smere vzniku amminmed'natých komplexných katiónov $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{4-i}(\text{NH}_3)_i]^{2+}$ ($i = 1$ až 4). Pre tieto konštanty vo všeobecnosti platí, že $K_i > K_{i+1}$.

Často sa v zápise postupných rovnováh neuvádzajú molekuly vody, napr. namiesto $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}(\text{aq})$ sa uvádza len $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ a namiesto $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)]^{2+}(\text{aq})$ sa uvádza $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}(\text{aq})$ a pod. Uvedená komplex. reakcia je však v skutočnosti substitučnou reakciou, v ktorej molekuly NH_3 postupne nahrádzajú molekuly vody v príslušnom med'natom komplexe.

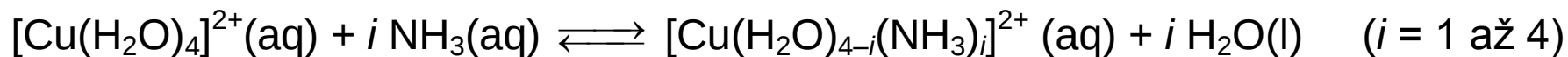
Poznatzky uvedené pre vznik amminmed'natých katiónov $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{4-i}(\text{NH}_3)_i]^{2+}$ môžeme zovšeobecniť pre tvorbu komplexov $[\text{ML}_i]^{n+}$ z komplexov $[\text{ML}_{i-1}]^{n+}$ reakciou s elektricky neutrálnym ligandom L:



Rovnovážne konštanty K_i takýchto rovnováh sa nazývajú **postupné konštanty stability** komplexov $[\text{ML}_i]^{n+}$ a sú dané vzťahom:

$$K_i = \frac{[\text{ML}_i]^{n+}}{[\text{ML}_{i-1}]^{n+}[\text{L}]}$$

Namiesto štyroch čiastkových rovnováh môžeme napísať celkovú reakciu vzniku komplexov $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{4-i}(\text{NH}_3)_i]^{2+}$:



$$\beta_i = [[\text{Cu}(\text{NH}_3)_i]^{2+}] / [[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}][\text{NH}_3]^i \quad (i = 1 \text{ až } 4)$$

Rovnovážne konštanty takýchto rovnováh sa nazývajú **celkové konštanty stability** a označujú sa symbolom β_i , pričom index i udáva počet molekúl ligandu L, ktoré reagujú s akvakomplexom M^{n+}



$$\beta_i = [[\text{ML}_i]^{n+}] / [\text{M}^{n+}] [\text{L}]^i$$

Posun rovnováhy v smere vzniku $[\text{ML}_i]^{n+}$ s najväčším počtom ligandov L sa najčastejšie dosahuje v prítomnosti značného prebytku ligandu L. Pretože, hodnoty β_i komplexov sú zvyčajne veľmi veľké, rovnovážna koncentrácia nezreagovaných kationov M^{n+} je veľmi malá.

Ak navzájom vynásobíme postupné konštanty stability K_i amminmednatých kationov $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{4-i}(\text{NH}_3)_i]^{2+}$ ($i = 1$ až 4) získame vzťahy pre celkové konštanty stability β_i častíc $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{4-i}(\text{NH}_3)_i]^{2+}$. Celkové konštanty stability β_i komplexov $[\text{ML}_i]^{n+}$ môžeme na základe čiastkových konštánt K_i vypočítať podľa vzťahu:

$$\beta_i = K_1 K_2 \dots K_i$$

Celkové konštanty stability β_i pre niektoré komplexné ióny vo vode pri 25 °C.

Komplexný ión	Reakcia rovnováhy	β_i
$[\text{CdBr}_4]^{2-}$	$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{Br}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{CdBr}_4]^{2-}(\text{aq})$	$\beta_4 = 5 \cdot 10^3$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{+}$	$\text{Ag}^{+}(\text{aq}) + 2 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{+}(\text{aq})$	$\beta_2 = 1,7 \cdot 10^7$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{aq})$	$\beta_4 = 7,8 \cdot 10^8$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 6 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}(\text{aq})$	$\beta_6 = 1,2 \cdot 10^9$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{aq})$	$\beta_4 = 7,9 \cdot 10^{12}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$\text{Ag}^{+}(\text{aq}) + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}(\text{aq})$	$\beta_2 = 2,9 \cdot 10^{13}$
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{OH}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}(\text{aq})$	$\beta_4 = 2,9 \cdot 10^{15}$
$[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$	$\text{Be}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{OH}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}(\text{aq})$	$\beta_4 = 4,0 \cdot 10^{18}$
$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 6 \text{F}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{AlF}_6]^{3-}(\text{aq})$	$\beta_6 = 6,3 \cdot 10^{19}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}$	$\text{Ag}^{+}(\text{aq}) + 2 \text{CN}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}(\text{aq})$	$\beta_2 = 1 \cdot 10^{21}$
$[\text{Cr}(\text{OH})_4]^{-}$	$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 4 \text{OH}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{OH})_4]^{-}(\text{aq})$	$\beta_4 = 8 \cdot 10^{29}$
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}$	$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 4 \text{OH}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}(\text{aq})$	$\beta_4 = 1 \cdot 10^{33}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 6 \text{CN}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}(\text{aq})$	$\beta_6 = 1 \cdot 10^{35}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 6 \text{CN}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}(\text{aq})$	$\beta_6 = 1 \cdot 10^{42}$

Príklad 12.75 Lewisove kyseliny a zásady

Častice SiF_4 , NH_3 , Pt^{IV} , Ni^0 , AlCl_3 , Cu^{2+} , CN^- , Ce^{IV} , H^- , CO_3^{2-} , CO , Br^- , BF_3 , N_2H_4 , N_2 , CH_3COO^- , Au^{III} , PF_5 , SO_4^{2-} , H_2O , O_2^{2-} , AsCl_3 zarad'te:

a) Lewisove kyseliny, centrálne atómy, b) Lewisove zásady, ligandy.

Odpoved':

a) LK, CA: SiF_4 , Pt^{IV} , Ni^0 , AlCl_3 , Cu^{2+} , Ce^{IV} , BF_3 , Au^{III} , PF_5 , AsCl_3 ,

b) LZ, ligandy: NH_3 , CN^- , H^- , CO_3^{2-} , CO , Br^- , N_2H_4 , N_2 , CH_3COO^- , SO_4^{2-} , H_2O , O_2^{2-} , AsCl_3 .

Príklad 12.79 Porovnanie stability komplexov

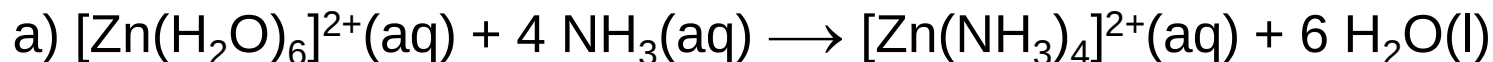
Napíšte celkové rovnováhy tvorby komplexov s príslušnými celkovými konštantami stability komplexov:

a) tetraamminzinočnatého katiónu $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$,

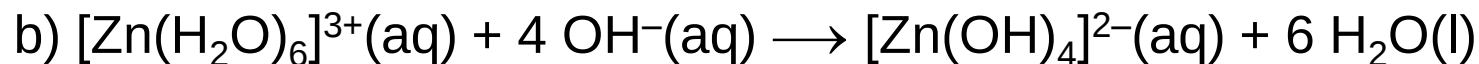
b) tetrahydroxidozinočnatého aniónu $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$,

c) Ktorý z uvedených komplexov je stabilnejší?

Odpoved':



$$\beta_4 = \frac{[[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]}{[[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 7,8 \cdot 10^8 \quad (\text{tab. 12.14})$$



$$\beta_4 = \frac{[[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}]}{[[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}][\text{OH}^-]^4} = 2,9 \cdot 10^{15} \quad (\text{tab. 12.14})$$

Meno študenta (paličkovým):

Štud. skupina:

Meno učiteľa na cvičení:

1A. Porovnajte hmotnosť protónu, neutrónu a elektrónu. Ktoré častice podstatným spôsobom prispievajú k hmotnosti atómu, a ktoré k chemickým vlastnostiam atómu? (1 bod)

Hmotnosť protónu a neutrónu je veľmi podobná. Každá z týchto častíc má približne 1800-krát väčšiu hmotnosť ako elektrón. Hmotnosť atómu je sústredená v jadre, ktoré je tvorené protónmi a neutrónmi. Chemické vlastnosti atómu sú najviac ovplyvnené elektrónmi.

2A. Ktoré značky prvku E reprezentujú izotopy? (1bod)



Izotopmi sú ${}^{19}_9\text{E}$ a ${}^{20}_9\text{E}$, pretože majú rovnaké atómové číslo a rôzne nukleónové číslo.

3A. Elektrón v atóme má hlavné kvantové číslo $n = 2$. Napíšte všetky možné hodnoty vedľajšieho kvantového čísla l a magnetického kvantového čísla m_l pre tento elektrón. (1 bod)

$$l = 0, m_l = 0$$

$$l = 1, m_l = -1, 0, 1$$

4A. Pre každý pár orbitálov vo viacelektrónovom atóme vyberte orbitál s vyššou hodnotou energie. (1,5 boda)

a) 1s, 2s, b) 2p, 3p, c) $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, d) 3s, 3d, e) 5s, 4f.

a) 2s, b) 3p, c) orbitály $3d_{xy}$ a $3d_{xz}$ sú degenerované, d) 3d, e) 4f

5A. Rozhodnite, ktorý z nasledujúcich prvkov v každej štvorici je najelektronegatívnejší. (1,5 boda)

a) As, Se, Br a I, b) Li, Be, Rb a Sr, c) Ge, As, P a Sn.

a) Br, b) Be, c) P.

Hodnoty elektronegativity sú najväčšie pre atómy prvkov nachádzajúcich sa čo najbližšie k atómu fluóru.

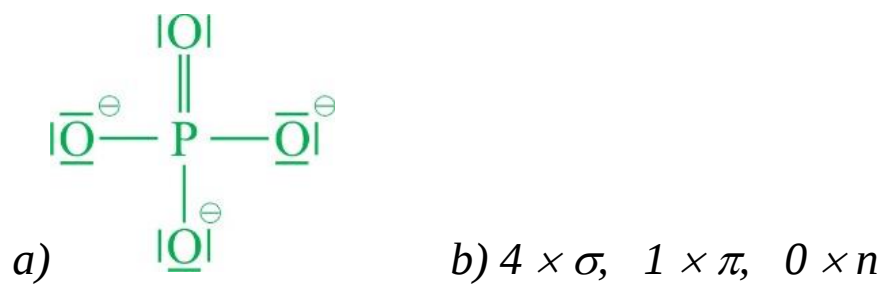
6A. Aký typ chemickej väzby (kovalentná, iónová, kovová) sa nachádza v CaCl_2 ? (1 bod)

Rozdiel Paulingovej elektronegativity viazaných atómov je väčší ako 1,7, čiže nutná podmienka pre prítomnosť iónovej väzby je splnená. Keďže oxidačné číslo kationu je rovné II (teda menšie ako III), väzba v CaCl_2 je skutočne iónová.

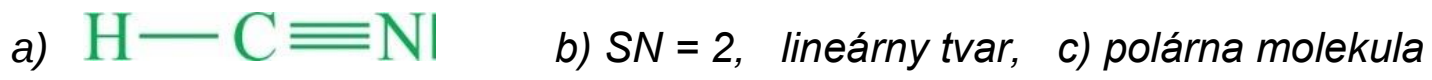
7A. a) Napíšte skrátenú elektrónovú konfiguráciu molekuly N_2 . b) Vypočítajte väzbový poriadok. Je táto molekula diamagnetická alebo paramagnetická? (2 body)

Skrátená elektrónová konfigurácia N_2 je $(3\sigma)^2 (4\sigma^)^2 (5\pi)^4 (6\sigma)^2$. Väzbový poriadok je $N = (8 - 2) / 2 = 3$. Molekula N_2 je diamagnetická.*

8A. a) Na základe formálnych nábojov navrhnete najpravdepodobnejší elektrónový štruktúrny vzorec pre fosforečnanový(3–) anión. (1 bod)
b) Pre uvedený vzorec určite počet σ väzieb, π väzieb a počet voľných elektrónových párov (n) na stredovom atóme. (1 bod)



9A. a) Napíšte elektrónový štruktúrny vzorec pre molekulu kyanovodíka. (1 bod)
b) Uvedte počet elektrónových domén (SN) okolo stredového atómu a tvar molekuly. (0,5 boda)
c) Uvedte polaritu molekuly. (0,5 boda)



10A. Definujte pojem základná bunka a čím je určená. (1,5 boda)

Základná bunka je jednotkou kryštálovej štruktúry, tvorená rovnobežnostenom (kocka, kváder, štvorboký hranol,...) a jeho obsahom (atómami, molekulami alebo iónmi, prípadne ich kombináciou), pomocou ktorej môžeme kompletne opísať kryštálovú štruktúru. Základná bunka je určená šiestimi mriežkovými parametrami, ktoré sú definované dĺžkou hrán základnej bunky (a , b , c) a uhlami (α , β , γ), ktoré hrany základnej bunky zvierajú.

11A. Ktoré z nasledujúcich tvrdení sú nesprávne (môže ich byť viac): (1 bod)

- a) iónová väzba je typická pre všetky tri skupenské stavy látok,
- b) iónová väzba je sprostredkovaná príťažlivými elektrostatickými interakciami medzi kationmi a aniónmi,
- c) ióny sa správajú ako pružné gule nesúce elektrický náboj, preto sú vždy tvorené len jedným atómom,
- d) iónová väzba nemá násobný charakter, keďže ióny sú viazané elektrostatickými príťažlivými silami a nezdediajú spoločné elektrónové páry,
- e) štruktúra iónových kryštálov je podmienená len pomerom počtu jednotlivých druhov iónov (náboj) a ich veľkosťou.

Nesprávne sú odpovede a) a c). Iónová väzba sa vyskytuje typicky v tuhých látkach s iónovou kryštálovou štruktúrou, ktorú tvoria jedno- alebo viacatómové ióny – kationy a anióny.