

Mn, Fe, Co

Anorganska kemija 2

Seminar

Zadatak 1.

- Otapanjem amonijevog željezovog(II) sulfata heksahidrata u vodi i dodatkom oksalne kiseline nastaje sol **A** koja kristalizira kao dihidrat i sadrži 31,05% željeza. Ako se otopini soli **A** doda kalijev oksalat, vodikov peroksid i oksalna kiselina nastaje kompleks željeza **B**, osjetljiv na svjetlo. Sastav kompleksa **B** određen je na osnovi sljedećih podataka: 0,2455 g uzorka otopljeno je u razrijeđenoj sumpornoj kiselini i otopina je titrirana $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ otopinom kalijevog permanganata. Utrošak je iznosio 30 mL. Nakon titracije u istu otopinu je dodan cink u prahu (zašto ne granule ili sl.), otopina je zagrijana, a potom višak cinka uklonjen filtriranjem. Filtrat je zatim titriran $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ otopinom kalijevog permanganata. Utrošak je iznosio 5 mL. Kvalitativno je dokazano da u sastav kompleksa još ulaze kalij i voda. Sadržaj vode je 11,00%. Napišite:
 - a) Formulu soli **A** i kompleksa **B**
 - b) Strukturnu formulu kompleksa **B**, nazovite ga po pravilima anorganske nomenklature
 - c) Je li kompleks paramagnetičan ili dijamagnetičan?
 - d) Kako biste kvantitativno odredili sadržaj kalija?

Zadatak 2.

- U suspenziju manganovog(II) karbonata u vodi, u malim porcijama dodaje se trifluoroctena kiselina. Nakon prestanka nastajanja plinovitog produkta, otopina se profiltrira od neotopljenog dijela i iz filtrata stajanjem pri sobnoj temperaturi nastaju ljubičasti kristali. Nastali produkt je mononuklearni kompleks s monodentatnim ligandima od kojih su 4 molekule vode, a u kojem je koordinacijski broj mangana 6. Kristalizira u monoklinskom sustavu: $a = 1330$ pm, $b = 1270$ pm, $c = 844$ pm, $\beta = 118,70^\circ$, $Z = 4$ i $\rho = 1,875$ g cm⁻³. Napišite jednadžbu reakcije nastajanja kompleksa mangana i nacrtajte njegovu strukturnu formulu. Kakva magnetska svojstva očekujete kod tog kompleksa?

Zadatak 3.

- Reakcijom kobaltovog(II) klorida heksahidrata i kalijevog cianida nastaje crvenosmeđi kobaltov(II) cianid. Ako se kobaltov(II) cianid doda u razrijeđenu otopinu kalijevog cianida u omjeru 1:1 otopit će se i stajanjem pri sobnoj temperaturi istaložit će zelena kompleksna sol kobalta, **A**, u kojoj je ion kobalta izoelektronski s ionom Ni(III). Kompleksna sol **A** je 3:1 elektrolit, a kao katione sadrži alkaljski metal i metal koji ulazi u sastav kompleksnog aniona. Reakcijom kobaltovog(II) cianida sa suviškom koncentrirane otopine natrijevog cianida nastaje tamnocrvena otopina koja zagrijavanjem mijenja boju u žutu i dolazi do razvijanja vodika, a hlađenjem iz otopine kristalizira žuta supstancija, **B**, čiji je sastav određen kako slijedi:

- 0,6873 g uzorka kompleksa obrađeno je s koncentriranom sumpornom kiselinom i kobalt je istaložen kao kobaltov sulfid, ofiltriran i preveden u kobaltov(III) sulfat. Masa kobaltovog(III) sulfata iznosila je 0,41792 g. Sadržaj kalija je određen u filtratu taloženjem s natrijevim tetrafenilboratom, $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ i dobiveno je 2,220 g taloga. Spaljivanjem 0,6745 g uzorka kompleksa dobiveno je 536,5 mg CO_2 , a ostatak do 100% odgovara sadržaju dušika.

a) Napišite jednažbe reakcija dobivanja kompleksa **A** i **B**.

b) Tamnocrvena otopina koja nastaje otapanjem kobaltovog(II) cijanida uz dodatak suviška kalijevog cijanida također sadrži kompleksnu sol. Napišite njenu formulu i nazovite ju po pravilima anorganske nomenklature.

c) Objasnite razliku u boji između soli prisutne u otopini i soli **B**. Nacrtajte odgovarajući dijagram cijepanja *d*-orbitala pod utjecajem ligandnog polja.

Zadatak 4.

- Reakcijom heksaakvakobaltovog(II) klorida, akvadiklorokositra(II) i 1,2-bis(difenilfosfin)etilena $[(C_6H_5)_2PCH=CHP(C_6H_5)_2]$ u butanolu uz zagrijavanje nastaje tamnozeleno otopina iz koje momentalno taloži crvena kristalna supstancija (A) koja kristalizira u monoklinskom sustavu s parametrima jedinične ćelije $a = 17,73 \text{ \AA}$, $b = 16,43 \text{ \AA}$, $c = 19,74 \text{ \AA}$, $\beta = 122,13^\circ$, $Z = 4$ i $\rho = 1,52 \text{ g cm}^{-3}$. Magnetokemijskim mjerenjem je ustanovljeno da se radi o paramagnetičnoj supstanciji. Ako se reakcija provodi u smjesi etanola i klorbenzena iz otopine stajanjem kristalizira tamnozeleno supstancija (B). Kemijskom analizom je ustanovljeno da je sastav kompleksa A i B identičan. Kompleksi A i B građeni su od kompleksnog kationa i aniona. Anion sadrži 52,74% kositra i 47,25% klora i piramidalne je geometrije, dok kompleksni kation sadrži 6,64% Co, 3,99% Cl, 70,39% C, 4,99% H i 13,96% fosfora. Napišite molekulsku formulu kompleksa A i B. Nacrtajte strukturnu formulu aniona. Strukturne formule kompleksnih kationa se razlikuju. Nacrtajte ih i objasnite o kojem se tipu izomerije radi. Navedite još jedan primjer izomerije ovog tipa.

Zadatak 5.

- Jedna ružičasta krutina ima formulu $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Kada se vodena otopina te krutine titrira vodenom otopinom srebrovog nitrata nastaju dva mola AgCl . Kada se ružičasta krutina zagrije, ona gubi 1 mol vode i daje ružičastu krutinu u kojoj je omjer $\text{Co}:\text{Cl}:\text{NH}_3$ ostao isti. Na osnovi navedenih podataka napišite molekulsku formulu spoja i nacrtajte njegovu strukturnu formulu.