



دانشگاه پیام نور

آزمایشگاه شیمی معدنی ۲

(رشته شیمی)

دکتر لطفعلی سقطفروش رقیه قدیم‌خانی

بسم الله الرحمن الرحيم

پیشگفتار ناشر

کتاب‌های دانشگاه پیام نور حسب مورد و با توجه به شرایط مختلف یک درس در یک یا چند رشته دانشگاهی، به صورت کتاب درسی، متن آزمایشگاهی، فرادرسی، و کمک درسی چاپ می‌شوند.

کتاب درسی ثمره کوشش‌های علمی صاحب اثر است که براساس نیازهای درسی دانشجویان و سرفصل‌های مصوب تهیه و پس از داوری علمی، طراحی آموزشی، و ویرایش علمی در گروه‌های علمی و آموزشی، به چاپ می‌رسد. پس از چاپ ویرایش اول اثر، با نظرخواهی‌ها و داوری علمی مجدد و با دریافت نظرهای اصلاحی و متناسب با پیشرفت علوم و فناوری، صاحب اثر در کتاب تجدیدنظر می‌کند و ویرایش جدید کتاب با اعمال ویرایش زبانی و صوری جدید چاپ می‌شود.

متن آزمایشگاهی (م) راهنمایی است که دانشجویان با استفاده از آن و کمک استاد، کارهای عملی و آزمایشگاهی را انجام می‌دهند.

کتاب‌های فرادرسی (ف) و **کمک درسی** (ک) به منظور غنی‌تر کردن منابع درسی دانشگاهی تهیه و بر روی لوح فشرده تکثیر می‌شوند و یا در وبگاه دانشگاه قرار می‌گیرند.

مدیریت تولید محتوا و تجهیزات آموزشی

فهرست

هفت	مقدمه
۱	آزمایش شماره ۱: تهیه کمپلکس کربناتو تتراآمین کبالت (III) نیترات
۹	آزمایش شماره ۲: تهیه کمپلکس کلروپنتاآمین کبالت (III) کلرید
۱۳	آزمایش شماره ۳: بررسی سرعت آکواسیون یون کمپلکس $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ با استفاده از طیف‌سنجی Uv-VIS
۲۳	آزمایش شماره ۴: ایزومری اتصال در کمپلکس‌های نیترو و نیتريتو پنتاآمین کبالت (III) کلراید
۳۳	آزمایش شماره ۵: آشنایی با ایزومری هندسی و تهیه کمپلکس‌های سیس و ترانس پتاسیم دی اکسالاتو دی آکوئوکرومات (III) و تعیین درصد اکسالات و کروم در آنها
۴۳	آزمایش شماره ۶: جداسازی یون‌های $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2]^+$ ، $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ و $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ با استفاده از روش تبادل یون و بررسی طیف Uv-Vis
۵۱	آزمایش شماره ۷: تهیه پتاسیم تری اکسالاتو کرومات (III)
۵۵	آزمایش شماره ۸: تعیین ترکیب درصد کمپلکس‌های $\text{Ni}(\text{en})_n^{2+}$ موجود در محلول با استفاده از طیف Uv-Vis به روش جاب
۶۱	آزمایش شماره ۹: تهیه کمپلکس $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$
۶۹	آزمایش شماره ۱۰: تهیه و شناسایی کمپلکس‌های فلز- استیل استونات
۷۷	آزمایش شماره ۱۱: تعیین Δ_o و جهش‌های الکترونی برای لیگندهای آب، آمونیاک و اتیلندی‌آمین با یون Ni^{2+} در میدان هشت‌وجهی به وسیله Uv-Vis
۸۳	آزمایش شماره ۱۲: سنتز تترافنیل پورفیریناتو مس (II)
۹۹	آزمایش شماره ۱۳: ژئولیت X یک الک مولکولی
۱۰۷	آزمایش شماره ۱۴: تهیه و نیتراسیون کمپلکس کبالت (III) استیل استونات
۱۱۱	آزمایش شماره ۱۵: کمپلکس‌های نیکل بعضی از لیگندهای باز شیف
۱۱۹	مراجع

مقدمه

در حال حاضر دانشجویان شیمی می‌توانند جنبه‌های مختلف نظری و توصیفی گرایش معدنی این رشته را به تفصیل در کتاب‌های متنوع عرضه شده در بازار نشر مطالعه نمایند. اما در زمینه شیمی معدنی عملی این تنوع و فراوانی وجود ندارد. در ضمن بیشتر دانشجویان به اهمیت کار عملی در آزمایشگاه‌ها و بینش صحیح و کاربردی حاصل از انجام دقیق و آگاهانه آموخته‌های نظری در آزمایش‌های عملی واقف نیستند. کتاب حاضر بر ارتباط نزدیک بین نظریه و عمل در شیمی تأکید داشته و بر این اساس تهیه گردیده است. آزمایش‌های در نظر گرفته شده، بیشتر مبانی درس شیمی معدنی ۲ دوره کارشناسی را دربرمی‌گیرد و هر فصل با یک بحث نظری آغاز می‌شود. بحث‌های نظری به‌طور خلاصه آورده شده‌اند و شرح کاملاً آن‌ها در کتاب‌های درسی مرجع قابل دسترسی است. بیشتر آزمایش‌ها جنبه تهیه‌ای داشته و مجموعه‌ای از آزمایش‌های مکمل برای حصول خلوص و بازده بهتر در نظر گرفته شده است. لازم می‌دانم که در نهایت از نتیجهٔ معاضدت‌ها و حمایت‌های بی‌دریغ انسان‌های وارسته‌ای با رعایت ایجاز، تقدیر و تشکر کنم.

۱. مسئولین محترم دانشگاه پیام‌نور، دفتر تدوین و آماده‌سازی منابع، کارکنان مرکز چاپ و انتشارات این دانشگاه، که با فراهم آوردن امکانات فنی لازم، چاپ این مجموعه را ممکن ساختند.
۲. از سرکارخانم دکتر نجاتی که ویراستاری کتاب حاضر را بر عهده گرفتند.
۳. از آقای رضا تیمورپور که تایپ و تنظیم کتاب حاضر را بر عهده گرفتند.
۴. از همکاران و دوستانی که با پیشنهادات و انتقادات خود، در هر چه پر بار شدن این نوشته، ما را مطلع سازند.

دکتر لطفعلی سقطفروش - رقیه قدیم‌خانی

بهار ۸۹

آزمایش شماره ۱

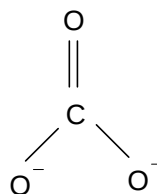
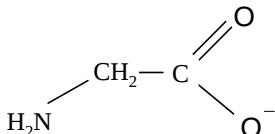
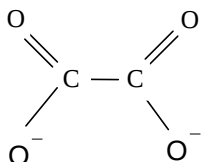
تهیه کمپلکس کربناتوتتراآمین کبالت (III) نیترات

هدف

آشنایی با نحوه تشکیل کمپلکس‌ها از طریق تهیه کمپلکس کربناتوتتراآمین کبالت (III) نیترات به وسیله آمونیاکی کردن محلول کربنات آمونیوم و افزایش آن به محلول نیترات کبالت (II)، اکسید کردن آن با آب اکسیژنه ۳۰٪. تعیین هدایت الکتریکی و بررسی طیف IR آن

مفاهیم نظری

در مطالعه شیمی کوئوردیناسیون، کمپلکس‌های فلزی از اهمیت خاصی برخوردارند. تا قبل از سال ۱۹۵۰، بیشترین تحقیق در این زمینه، منحصر به بررسی یون‌های کمپلکس فلزات واسطه با لیگندهای یک دندانه‌ای مانند Cl^- ، Br^- ، I^- ، SCN^- ، N_3^- و OH^- و لیگندهای دو دندانه‌ای مانند اگزالات ($\text{O}_2\text{C}-\text{C}-\text{O}_2^-$)، گلیسینات ($\text{H}_2\text{CHN}_2\text{CO}_2^-$) و کربنات، CO_3^{2-} بود.

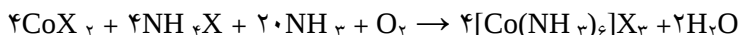


ترکیبات کوئوردیناسیون Co(III) و Cr(III) خصوصیات جالبی دارند، چرا که کمپلکس‌های آن‌ها واکنش‌های تعویض لیگند را در مقایسه با سایر کمپلکس‌های فلزات واسطه بسیار آهسته انجام می‌دهند.

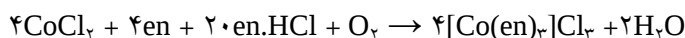
این اختلاف در رفتار یون‌های فلزات واسطه به‌طور کیفی به‌وسیله نظریه‌های میدان لیگند و اوربیتال مولکولی توجیه می‌شود.

کبالت دوظرفیتی کمپلکس‌های متعددی با شکل‌های فضایی مختلف تشکیل می‌دهد. کمپلکس‌های هشت‌وجهی و چهاروجهی متداول‌ترین آن‌هاست، ولی تعدادی کمپلکس‌های مربع مسطح و تعدادی هم کمپلکس‌های با کوئوردیناسیون پنج برای این کاتیون یافت می‌شود. Co(III) آسان‌تر از هریون فلز واسطه دیگر کمپلکس‌های چهاروجهی تشکیل می‌دهد. این موضوع با این واقعیت مطابقت می‌کند که یون d^5 در آرایش چهاروجهی انرژی پایداری میدان بلور (CFSE)^۱ بیشتری در مقایسه با آرایش هشت‌وجهی دارد. اگرچه باید توجه داشت که این استدلال فقط در مقایسه رفتار یک یون فلزی با یون فلزی دیگر اعتبار دارد و برای ارزیابی پایداری مطلق آرایش‌های فضایی هیچ یونی معتبر نیست. Co(II) تنها یون با آرایش d^7 است که به‌طور متداول وجود دارد. کمپلکس‌های Co(III) فوق‌العاده زیاد هستند. معمولاً به علت اینکه پایدار و واکنش‌های تعویض لیگند در آن‌ها نسبتاً کند است، این ترکیبات از زمان ورنر به‌طور وسیعی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند و بخش عمده‌ای از دانش ما درباره ایزومری، نحوه واکنش و خواص عمومی کمپلکس‌های هشت‌وجهی به‌عنوان یک طبقه جداگانه بر پایه مطالعه کمپلکس‌های Co(III) قرار دارد. کلیه کمپلکس‌های شناخته شده Co(III) هشت‌وجهی هستند، البته تعداد کمی از کمپلکس‌های چهاروجهی و مربع ضدمنشوری Co(III) در حالت جامد نیز شناخته شده‌اند. Co(III) تمایل ویژه‌ای نسبت به الکترون دهنده‌های نیتروژن‌دار از خود نشان می‌دهد و بیشتر کمپلکس‌های این یون دارای آمونیاک، آمین‌هایی مانند اتیلندی‌آمین، گروه‌های نیترو، یا گروه SCN^- متصل شده از طریق نیتروژن، همچنین یون‌های هالید و مولکول‌های آب هستند. به‌طور کلی، این کمپلکس‌ها در چندین مرحله ستر می‌شوند، به این ترتیب که محلول آبی یون Co(II) را به‌وسیله مولکول اکسیژن یا پراکسید هیدروژن و اغلب در مجاورت یک کاتالیزور

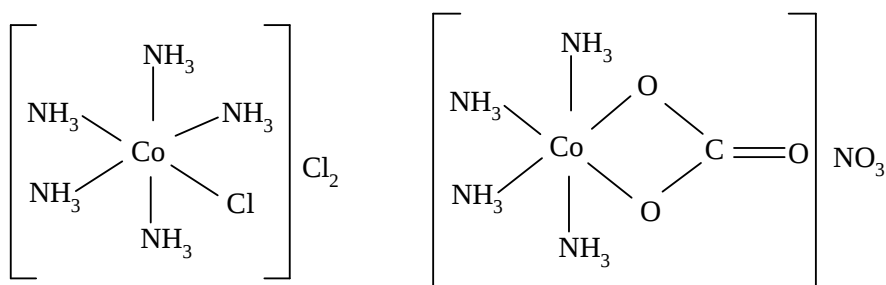
فعال سطحی مانند زغال فعال و در مجاورت لیگندها، اکسید می‌کنند. به‌عنوان مثال، هنگامی که جریان شدیدی از هوا به مدت چند ساعت از درون محلول نمکی از کبالت (II)، CoX_2 ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- یا NO_3^-)، که دارای آمونیاک، نمک آمونیوم مربوطه و کاتالیزور (مقدار کمی زغال) است عبور داده شود، نمک هگزآمین با بازده مناسب به‌دست می‌آید:



در غیاب زغال فعال، معمولاً واکنش جانشینی صورت می‌گیرد و ترکیباتی مانند: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3)]^+$ و $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ تولید می‌شوند. به همین ترتیب، اگر محلول CoCl_2 را در مجاورت اتیلن دی آمین و مقدار مناسبی از اتیلن دی آمین هیدروکلرید به‌وسیله اکسیژن هوا اکسید کنند، نمک تریس (اتیلن دی آمین) کبالت (III) کلرید به‌دست می‌آید.

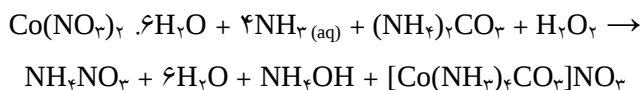


واکنش‌دهندگی آهسته کمپلکس‌های کبالت (III)، آن‌ها را برای بررسی‌های وسیعی مناسب کرده است. ساختار هشت وجهی بعضی از ترکیبات (III) در زیر نشان داده شده است.



ماده اولیه مناسب برای سنتز کمپلکس کربناتو تتراآمین کبالت (III) نیترات، نمک کبالت (II) ۶ آبه، فرمول بندی شده به صورت $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$ ، است. آرایش پراسپین یون d^7 کبات (II) در واکنش جایگزینی طبق طبقه‌بندی تابه و نظریه میدان بلور، فعال است، به‌طوری‌که در حضور NH_3 و Co^{2+} ، تشکیل کمپلکس $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3)]^+$

به راحتی امکان پذیر است. اگر یک عامل اکسید کننده نیز موجود باشد، کمپلکس کربناتوتتراآمین کبالت (II) می تواند به محصول نهایی مطلوب اکسید شود. واکنش کلی موازنه شده عبارت است:



جهت اطمینان از سنتز صحیح کمپلکس راه های متفاوتی وجود دارد که می توان با امکانات ساده آزمایشگاهی آن ها را بررسی کرد .

روش اول:

استفاده از توانایی هدایت الکتریکی محلول ترکیبات یونی است که با اندازه گیری هدایت محلول کمپلکس تهیه شده به وسیله دستگاه هدایت سنج میسر می شود. با استفاده از این وسیله می توان هدایت محلول را اندازه گرفت و از روی مقدار هدایت به دست آمده تعداد یون های موجود در هر واحد کمپلکس را تعیین نمود.

روش دوم:

براساس جذب اشعه زیر قرمز به وسیله گروه های عاملی موجود در ساختمان کمپلکس استوار است و به این منظور از دستگاه IR استفاده می شود. طیف بینی IR فرکانس های شیوه های ارتعاشی نرمال یک مولکول را بررسی و ثبت می کند، و از روی آن تا حدودی می توان به حضور گروه های عاملی خاصی نظیر گروه های کربنیلی، آلدئیدی، ایمینی، الکلی، نیترو، آمینی و گروه های آلیفاتیک و آروماتیک در ترکیب پی برد.

روش سوم:

روش بسیار ساده تری از دو روش ذکر شده در بالا است و مبتنی بر استفاده از امکانات تجزیه ای رایج در شناسایی و نیز اطمینان از صحت ترکیب تهیه شده می باشد. در این روش نمونه را تجزیه کمی کرده و از روی مقادیر حاصل به ساختمان ترکیب پی می برند.

هدایت الکتریکی محلول‌ها

تعاریف مربوط به این مطالعه معمولاً با بررسی مفهوم مقاومت الکتریکی آغاز می‌شود، زیرا این مقاومت الکتریکی محلول‌ها است که اندازه‌گیری می‌شود و سپس به هدایت محلول ربط داده می‌شود و کمیتی قابل اندازه‌گیری است.

مقاومت مخصوص، ρ ، که برحسب اهم بیان می‌شود، عبارت است از مقاومت یک محلول در یک پیل با الکترودهایی با سطح 1 cm^2 که به فاصله یک سانتیمتر از یکدیگر قرار دارند. عکس ρ را هدایت مخصوص می‌نامند و آن را با حرف L ، نشان می‌دهند؛ $L = 1/\rho$. مقاومت این محلول در یک پیل با ابعاد غیر استاندارد، R ، از حاصل ضرب ρ در ضریب تصحیح K به دست می‌آید.

$$R = \rho \times L/S \quad R = K \times \rho \quad L/S = K \quad K = \text{ثابت سل}$$

فاصله بین دو الکتروده

سطح مقطع الکترودها

هدایت ویژه = ۱

$$\text{هدایت} = 1/R = 1/\rho \times S/L = 1 \times 1/K$$

$$\text{هدایت ویژه} = 1/R \times K = 1$$

با استفاده از رابطه بالا، با اندازه‌گیری R محلولی که ρ آن در یک پیل استاندارد تعیین گردیده، می‌توان K را به دست آورد. از طرفی چون $\rho = 1/L$ است پس می‌توان نوشت:

$$\Lambda = 1000 \times 1/M \quad R = K/L$$

که در آن L هدایت مخصوص یا هدایت 1 cm^2 از محلول است. K یا ثابت پیل، در اغلب موارد با اندازه‌گیری R محلولی به غلظت 0.02 M از KCl که هدایت مخصوص آن در 25°C برابر 0.02768 است، به دست می‌آید. با در دست داشتن K می‌توانیم هدایت مخصوص هر محلولی را به دست آوریم.

هدایت مولی، Λ_M ، عبارتست از هدایت 1 میلی‌لیتر از محلولی که حاوی یک مول از ترکیب است. نظر به اینکه هدایت مخصوص L ، هدایت 1 میلی‌لیتر از محلول است، پس می‌توان هدایت مولی ترکیب حل شده را به طریق زیر به دست آورد (در این رابطه M مولاریته محلول است):

$$\lambda_M = 1000 \cdot L / M$$

با مقایسه با هدایت‌های مولی اجسام یونی، می‌توان تعداد یون‌های موجود در یک نمک معین را با استفاده از جدول (۱-۱) به‌دست آورد.

جدول ۱-۱. حدود تغییرات λ_M برای محلول‌های هادی محتوی یون‌ها در 25°C

λ_M	تعداد یون‌ها
۱۱۸ - ۱۳۱	۲
۲۷۳ - ۲۳۵	۳
۴۳۵ - ۴۰۸	۴
≈ 560	۵

در طیف IR کمپلکس تهیه شده ارتعاشات کششی و خمشی گروه‌های NH_3 و CO_3^{2-} و در ضمن ارتعاشات کششی Co-N قابل اندازه‌گیری است. در این کمپلکس محل جذب آنیون کربنات به علت کوئوردیناسیون این یون به یون فلز در مقایسه با طیف همین یون مثلاً در Na_2CO_3 تا حدودی متفاوت است. همچنین طیف باید دارای باندهای جذبی ناشی از حالت‌های ارتعاشی یون NO_3^- بسیار شبیه به آنچه در NaNO_3 مشاهده می‌شود، باشد.

وسایل مورد نیاز:

دستگاه طیف سنجی زیر قرمز (IR)، دستگاه هدایت سنج، کریستالیزور 250 میلی‌لیتر قیف بوخنر همراه با ارلن خلا، بشر 250 میلی‌لیتر

مواد مورد نیاز:

کربنات آمونیوم، نیتрат کبالت (II)، آب اکسیژنه 30% ، آمونیاک غلیظ

روش کار

۱. ۶/۶۶ گرم کربنات آمونیوم، $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ، را در ۲۰ میلی لیتر آب حل کرده و به آن ۲۰ میلی لیتر محلول آمونیاک غلیظ بیفزایید و حاصل را درحالی که به هم می زنید در محلولی از ۵ گرم نترات کبالت (II) در ۷ میلی لیتر آب خالی کنید. سپس ۲/۷ میلی لیتر آب اکسیژنه ۳۰٪ را به آرامی به آن بیفزایید. محلول به دست آمده را در کریستالیزور ریخته و در زیر هود روی شعله گاز تا ۳۵-۳۰ میلی لیتر تغلیظ کنید (مواظب باشید که محلول نجوشد). ضمن تبخیر، مجدداً ۱/۳۳ گرم کربنات آمونیوم را به تدریج و در چند قسمت کوچک به آن اضافه کنید و حاصل عمل را با استفاده از قیف بوختر در خلا صاف کنید. محلول داغ صاف شده را در حمام آب یخ سرد نمایید تا بلورهای قرمز رنگ کربناتو تتراآمین کبالت (III) نترات، $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ ، تشکیل شود. بلورهای تشکیل شده را با کاغذ صافی، صاف و با چند میلی لیتر آب سرد و سپس اتانول شستشو دهید.

۲. طیف IR کمپلکس حاصل را به وسیله دستگاه طیف بینی زیر قرمز ثبت و آن را تفسیر کنید.

۳. هدایت الکتریکی کمپلکس $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ را اندازه گیری کنید.

پرسش ها

۱. فرمول تمام واکنش های انجام گرفته را نوشته و موازنه کنید.
۲. راندمان محصول را محاسبه کنید.
۳. روش تهیه کمپلکس فوق جزو کدام یک از واکنش های تهیه است.
۴. چرا در ضمن انجام آزمایش محلول نبایستی بجوشد.
۵. چرا افزایش کربنات آمونیوم باید به صورت تدریجی انجام گیرد.
۶. هدایت الکتریکی محلول کمپلکس تهیه شده، λ_M (هدایت مولی) و تعداد یون های آن در کمپلکس را گزارش کنید.
۷. طیف IR کمپلکس را تفسیر و در ضمن جذب های مربوط به NH_3 ، CO_3^{2-} ، NO_3^- را در طیف مشخص نمایید.

۸. روشی را برای سنجش مقدار آمونیاک و کبالت موجود در کمپلکس $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ ارائه دهید.
۹. تأثیر اسیدهای رقیق و غلیظ بر روی کمپلکس کربناتو تترا آمین کبالت (III) نیترات را بنویسید.
۱۰. میزان هدایت الکتریکی یک محلول آبی از کمپلکس تهیه شده در اثر گذشت زمان به مدت ۲۴ ساعت تغییر می کند. علت و چگونگی این تغییر را بیان کنید.

آزمایش شماره ۲

تهیه کمپلکس کلروپنتاآمین کبالت (III) کلرید

هدف

تهیه کمپلکس کلرو پنتاآمین کبالت (III) کلرید از کمپلکس کربناتوتتراآمین کبالت (III) نیترات

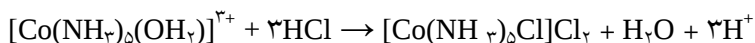
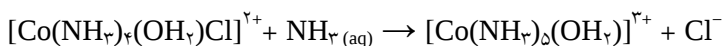
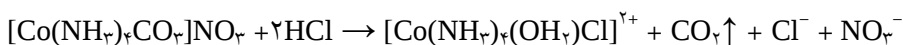
مفاهیم نظری

برای تهیه کمپلکس کلروپنتاآمین کبالت (III) کلرید از دو روش می توان استفاده کرد.

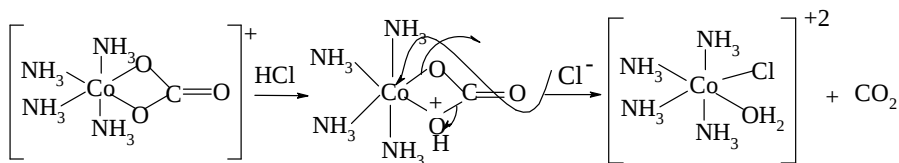
الف) استفاده از کمپلکس کربناتوتتراآمین کبالت (III) نیترات

ب) استفاده از کلرید کبالت (II) ۶ آبه

هر چند که کمپلکس های Co(III) برای جایگزینی بی اثر هستند اما کمپلکس های متنوعی از کلروپنتاآمین کبالت (III) کلرید به وسیله جابه جایی لیگند تهیه می شوند که واکنش مربوط به تهیه کمپلکس فوق به قرار زیر است.



مطالعه مکانیسم واکنش $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ با اسیدها، احتمال انجام واکنش مرحله اول را به صورت زیر پیشنهاد می کند.



شکسته شدن پیوند O-C در مرحله واسط به وسیله مطالعات ایزوتوپی اکسیژن ^{18}O ، در چند واکنش مشابه کمپلکس کربناتوتتراآمین کبالت (III) نیترات تأیید شده است. ترکیب حاصل در مجاورت آمونیاک و سپس HCl قرار گرفته و کمپلکس پنتاآمین کلروکبالت (III) کلرید به دست می آید.

روش های شناسایی کمپلکس

یکی از روش های مهم برای شناسایی ترکیبات یونی، قابلیت انتقال جریان الکتریکی محلول آن هاست. ترکیباتی که محلول های آنها بیشترین قابلیت هدایت را دارند، از تعداد بیشتری یون تشکیل شده اند. بنابراین، قابلیت هدایت محلول یک مولار $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ کمتر از محلول با همان غلظت از کمپلکس $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ است. چنانچه در مفاهیم نظری آزمایش اول بیان شد، با اندازه گیری قابلیت هدایت محلول یک ترکیب، می توان مشخص کرد که واحد فرمولی آن ترکیب دارای چه تعداد یون می باشد. گرچه معمولاً اندازه گیری ها در محلول آبی کمپلکس ها انجام می گیرد. با این حال اغلب این اطلاعات را می توان با استفاده از حلال های آلی نظیر نیتروبنزن یا استونیتریل برای ترکیبات یونی که در آب خیلی محلول نبوده و با آب واکنشی نداشته باشند، به دست آورد.

روش دیگر برای شناسایی ساختار یک کمپلکس، طیف بینی زیر قرمز است. این کمپلکس نیز مثل آزمایش قبلی، جذب هایی در فرکانس های مشخص (معمولاً بر حسب عدد موجی (cm^{-1}) که عکس طول موج است، بیان می شود) برای ارتعاشات کششی و خمشی گروه NH_3 نشان می دهند و در ضمن ارتعاش کششی و پیوند Co-N نیز قابل اندازه گیری است.

طیف کمپلکس $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ به مقدار زیاد به وسیله جذب هایی که مربوط به گروه NH_3 است تحت الشعاع قرار می گیرد. به طور کلی باید اذعان داشت که فرکانس

کشتی پیوند Co-Cl کمتر از آن است که بتوان آن را به وسیله دستگاه‌های زیر قرمز معمولی مشاهده کرد.

وسایل مورد نیاز:

دستگاه طیف‌بینی زیر قرمز IR، دستگاه هدایت‌سنج، کریستالیزور، قیف بوخنر، ارلن خلا، بشر ۲۵۰ ml

مواد مورد نیاز:

کمپلکس کربناتو تترآمین کبالت (III) نیترات ۲/۵ گرم، اسید کلریدریک غلیظ، آمونیاک غلیظ، اتانول، کلرید کبالت (II) ۶ آبه، اسید کلریدریک ۶ M

روش کار

الف) ۲/۵ گرم از کمپلکس کربناتو تترآمین کبالت (III) نیترات را که در آزمایش قبل تهیه کرده بودید، در ۱۵ میلی لیتر آب حل کرده و تا خارج شدن کامل گاز $\text{CO}_2\uparrow$ از محلول اسید کلریدریک غلیظ به آن اضافه کنید (در حدود ۵ میلی لیتر). سپس محلول را با آمونیاک غلیظ خنثی کرده و در حدود ۲/۵ میلی لیتر آمونیاک، بیشتر از مقدار لازم اضافه کنید. حاصل را به مدت ۲۰ دقیقه به آرامی گرم کنید (مواظب باشید که محلول نجوشد). در این مرحله کمپلکس $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ تشکیل می‌شود. حال محلول را کمی سرد کرده، ۱۲/۵ میلی لیتر اسید کلریدریک غلیظ به آن بیفزایید و حاصل را مجدداً ۱۰ دقیقه حرارت دهید و تغییر رنگ محلول را یادداشت کنید. با سرد کردن محلول در درجه حرارت اتاق، بلورهای قرمز ارغوانی رنگ کمپلکس پنتاآمین کلروکبالت (III) کلرید حاصل می‌شود. بلورها را با عمل سرریز کردن به وسیله مقدار کمی آب مقطر سرد شستشو دهید و با استفاده از پمپ خلأ و قیف بوخنر صاف کنید و با ۱۰ ml اتانول سرد شستشوی بلورها را کامل و در آن در دمای 100°C خشک نمایید. وزن کمپلکس حاصله را تعیین و بلورهای $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ را برای آزمایش‌های ۳ و ۴ نگهدارید.

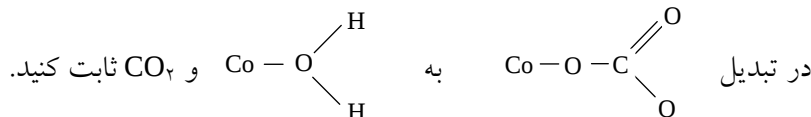
ب) روش دوم برای تهیه کلرو پنتاآمین کبالت (III) کلرید

۱ گرم کلرید آمونیوم را در یک بشر ۱۰۰ ml بریزید و بر روی آن ۶ ml محلول آمونیاک غلیظ اضافه کنید. در حال به هم زدن، ۴ گرم کبالت (II) آبه را به تدریج به مخلوط بیفزایید. رنگ محلول قرمز قهوه‌ای می‌شود. سپس ۱/۶ ml آب اکسیژنه ۳۰٪ را به صورت قطره قطره در زیر هود به آن اضافه نمایید. وقتی که خارج شدن گاز متوقف شد به مخلوط ۶ ml اسید کلریدریک غلیظ بیفزایید. محتوی بشر را روی حمام بخار آب ضمن هم زدن به مدت ۵ دقیقه قرار دهید. سپس مخلوط را در دمای آزمایشگاه سرد نمایید و رسوب $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ را توسط قیف معمولی صاف کنید. رسوب را با حدود ۴ ml آب مقطر سرد (که قبلاً در یخ قرار داده و سرد کرده‌اید)، و ۴ ml اسید کلریدریک ۶M بشویید. محصول نهایی را پس از شستشو در آون با دمای 100°C خشک کنید.

ج) حدود ۰/۱ گرم از کمپلکس تهیه شده را برای هدایت سنجی استفاده کنید و بقیه محلول را برای تهیه آزمایش‌های دیگر نگهدارید.

پرسش‌ها

۱. فرمول واکنش‌های انجام شده را بنویسید.
۲. راندمان عمل را محاسبه کنید.
۳. روش الف در تهیه کمپلکس، جزو کدام یک از روش‌های تهیه کمپلکس‌ها است.
۴. مقدار λ_M کمپلکس تهیه شده را تعیین و تعداد یون‌های موجود در آن را گزارش کنید.
۵. طیف IR کمپلکس کلرو پنتاآمین کبالت (III) کلرید را ثبت و آن را تفسیر نمایید.
۶. چگونه می‌توانید به طریق تجربی شکسته شدن پیوند $\text{O}-\text{C}$ نسبت به $\text{Co}-\text{O}$ را



۷. مثالی در ارتباط با مکانیسم واکنش‌های جایگزینی بدون شکسته شدن پیوند لیگند-فلز بیاورید و به‌طور مختصر توضیح دهید.

آزمایش شماره ۳

بررسی سرعت آکواسیون یون کمپلکس $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ با استفاده از طیف‌سنجی Uv-Vis

هدف

بررسی سرعت آکواسیون یون کمپلکس $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ در غلظت‌های مختلف اسیدنیتریک

مفاهیم نظری

۱-۳. بررسی واکنش‌های جایگزینی در کمپلکس‌های فلزی

۱-۱-۳. دسته‌بندی واکنش‌های جایگزینی

واکنش‌های جایگزینی در شیمی معدنی، یا به جایگزینی یکی از لیگندها (L) به وسیله لیگند دیگر (Y) در یک کمپلکس و یا به جایگزینی یک یون (M) به وسیله یک فلز دیگر (M') مربوط می‌شوند. این واکنش‌ها را بنا به اصطلاحات معمول در واکنش‌های آلی به ترتیب، واکنش‌های S_N (جایگزینی هسته‌دوست) و S_E (جایگزینی الکترون دوست) می‌نامند.

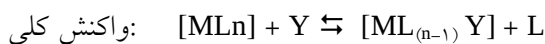
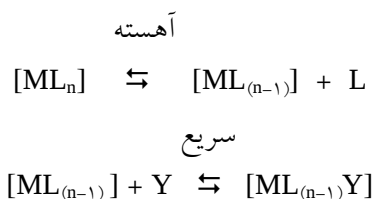


هر چند که واکنش‌های S_E ، مانند واکنش بین Hg^{2+} و $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ ، معروف و شناخته شده‌اند، با وجود این نسبت به واکنش‌های S_N کمتر متداول بوده، آن‌ها را در این قسمت بحث نخواهیم کرد. معمولاً دو روش متفاوت برای واکنش‌های جانشینی

هسته‌دوستی، S_N ، وجود دارد که هر یک شامل یک مرحله آهسته و یک یا چند مرحله سریع مورد قبول و شناخته شده‌اند، که در زیر به بررسی مکانیسم این دو روش می‌پردازیم.

۳-۱-۲ مکانیسم S_N1

این نوع مکانیسم که در شیمی معدنی ((مکانیسم تفکیکی))^۱ نامیده می‌شود، در واکنش‌های تک‌مولکولی هسته دوستی مشاهده می‌گردد. بر اساس آن، کمپلکس در یک مرحله کند (که قابل کنترل بوده و مرحله تعیین کننده سرعت نیز می‌باشد)، تفکیک شده و یکی از لیگندهای فعال خود را از دست می‌دهد و به حالت گذار یا کمپلکس فعال شده تبدیل می‌شود. عدد کنوردیناسیون در این حالت یک واحد از عدد کنوردیناسیون کمپلکس اولیه کمتر است. در مرحله بعدی که بسیار سریع است، این کمپلکس فعال شده با لیگند وارد شونده (Y) ترکیب شده، جای خالی لیگند خارج شونده (L) را پر می‌کند و محصول واکنشی که در شرایط واکنش پایدارتر است به دست می‌آید، به‌طوری که می‌توان نوشت:



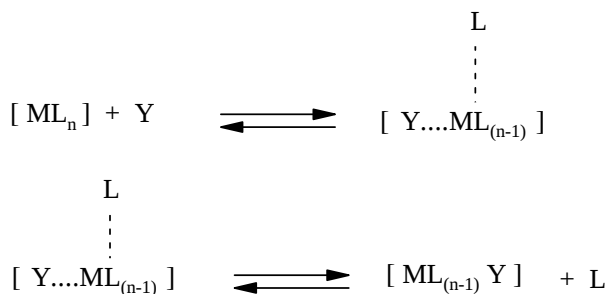
در این نوع واکنش‌ها، سرعت فقط به غلظت کمپلکس اولیه بستگی دارد و واکنش از نوع درجه یک بوده و سرعت آن از رابطه زیر به دست می‌آید.

$$V = K [ML_n]$$

که در این رابطه: V = سرعت، K = ثابت سرعت و $[ML_n]$ = غلظت کمپلکس اولیه است.

۳-۱-۳ مکانیسم S_N2

این نوع مکانیسم که ((مکانیسم تجمعی))^۱ نیز نامیده می‌شود، در واکنش‌های جانشینی هسته‌دوستی دو مولکولی قابل مشاهده است. بر اساس آن، لیگند وارد شونده در یک مرحله کند با کمپلکس اولیه واکنش داده و به یک کمپلکس فعال شده که عدد کثوردیناسیون آن یک واحد از کمپلکس اولیه بیشتر است، تبدیل می‌شود. سپس در یک مرحله سریع، لیگند ترک کننده از این حالت گذار خارج شده و کمپلکس پایدار جدیدی به وجود می‌آید:



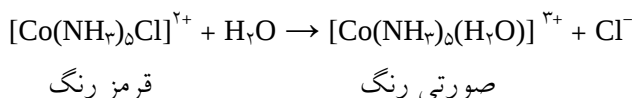
در این نوع واکنش‌ها، سرعت هم به غلظت کمپلکس اولیه و هم به غلظت لیگند وارد شونده بستگی دارد. واکنش از درجه دوم است و سرعت آن از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$V = K [ML_n][Y]$$

قابل توجه است که این دو نوع مکانیسم، در واقع دو وضعیت حد را نشان می‌دهند؛ زیرا مکانیسم واکنش‌ها عموماً وضعیت پیچیده‌ای دارند. افزون بر آن یک واکنش ممکن است با هر دو مکانیسم انجام پذیرد. اما تنها یکی از آن‌ها غالب باشد. از این رو، منظور از به کار بردن اصطلاح مکانیسم‌های تفکیکی و تجمعی این است که مکانیسم واکنش به یکی از این دو حد نزدیک‌تر است. زیرا ممکن است کمپلکس فعال شده به صورتی که تصور و پیش‌بینی می‌شود، واقعیت نداشته باشد، چون غالباً قابل جدا کردن و بررسی نیست.

۲-۳ روش‌های اندازه‌گیری سرعت واکنش‌های جانشینی

واکنش زمانی آهسته انجام می‌شود که اندازه‌گیری سرعت واکنش آن به کمک روش‌های تجزیه معمولی امکان‌پذیر باشد. به‌عنوان مثال در واکنش زیر:



پیشرفت واکنش را می‌توان توسط روش‌های زیر دنبال کرد:

- (۱) با اندازه‌گیری غلظت یون‌های Cl^- در محلول به کمک روش‌های متداول تجزیه‌ای
- (۲) با مشاهده تغییر میزان جذب نوری محلول در یک طول موج مناسب
- (۳) با مشاهده تغییرات هدایت الکتریکی
- (۴) با اندازه‌گیری pH محلول که هرکمپلکس، pH خاص خود را دارد. به‌عنوان مثال کمپلکس $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ همانند یک اسید دارای $\text{pH} = 5.7$ می‌باشد. هنگامی که کمپلکس‌ها از لیگندهایی تهیه شوند که این لیگندها از لحاظ نوری فعالند، در این صورت سرعت واکنش را می‌توان به روش پلاریمتری نیز اندازه‌گیری کرد.

۳-۳ عوامل مؤثر بر سرعت واکنش‌های جانشینی

سرعت واکنش‌های جانشینی دارای مقادیر بسیار متفاوتی بوده و می‌توانند به متغیرهایی از قبیل:

۱. عدد اکسایش و آرایش الکترونی یون مرکزی
۲. نوع و آرایش هندسی لیگندها
۳. هسته دوستی واکنشگرها
۴. نوع حلال
۵. عوامل فضایی اطراف مرکز واکنش وابسته باشند.