دانشگاه زنجان

دانشکده علوم

گروه شیمی

عنوان

دستور کار آزمایشگاه شیمی معدنی (II)

باسمه تعالی

فهرست

تهیه در محیط آبی و تعیین هدایت الکتریکی کمپلکس های یونی $[Co(NH_3)_5Cl] Cl_2$,$[Co(NH_3)_4Co_3]NO_3$ ۲

- ایزومری شدن ناشی از نحوه اتصال لیگاند ۵

- مطالعه سرعت واکنش آبدهی $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ ۸

- ترکیبات کوئوردیناسیون عناصرغیرواسطه –تهیه پتاسیم تریس (اکسالاتو) آلومینات ۱۰

- تهیه ایزومرهای سیس وترانس کمپلکس های بیس (اکسالاتو)دی آکواکرومات ۱۲ (III)

- بررسی ایزومرهای نوری $[Co(en)_3]^{3+}$- تهیه در محیط آبی، جداکردن دی آسترومرهابا تبلور، چرخش نوری و راسمی شدن ۱۵

- تعیین ترکیب ساختاری یون کمپلکس به روش (job)-طیف های (uv-vis) کمپلکس های $Ni(en)_n^{2+}$ ۱۹

- تعیین ثابت پایداری $[Ni(gly)_n]^{-n}$ به کمک PHمتر وتعیین pK_a و ثا بتهای پایداری متوالی ۲۲ ۲۲

- تعیینΔO و تشخیص انتقالات الکترونی برای کمپلکس های آمونیاک ، آکوآ واتیلن دی آمین با یون نیکل(II) بااستفاده از طیف(uv-vis) ۲۷

فهرست منابع ۲۹

آزمایش ۱

تهیه در محیط آبی و تعیین هدایت الکتریکی کمپلکس های یونی

$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2,[Co(NH_3)_4CO_3]NO_3$

الف)تهیه کربناتوتترآمین کبالت (III) نیترات

مواد مورد نیاز: آمونیم کربنات –هگزا آکواکبالت(II) نیترات-آمونیاک غلیظ-آب اکسیژنه(۳۰٪)-اتانول

وسایل مورد نیاز:بشر کوچک-مزور(۱۰^{cc})-قیف بوخنر و ارلن خلاء-حمام یخ-حمام بخار

روش کار:

۵گرم آمونیم کربنات را در۱۵ میلی لیتر اب حل کنید و به آن ۱۵ میلی لیتر آمونیاک غلیظ اضافه نمائید.این محلول را ضمن هم زدن به محلولی از ۳,۵گرم هگزاآکوا کبالت (II) نیترات در۷میلی لیتر آب اضافه کنید.۲ میلی لیتر آب اکسیژنه ۳۰٪ را به آرامی به ان اضافه کنید. محلول حاصل را روی حمام بخار زیر هود تبخیر نمائید تا حجم محلول در اثر تغلیظ به ۲ الی ۳ میلی لیتر کاهش یابد. در ضمن تبخیر به محلول ۱/۳ گرم آمونیم کربنات در چند مرحله اضافه نمائید . محلول را با قیف بوخنر صاف کنید. برای جلوگیری از بازگشت آب به محلول زیر صافی از یک تله استفاده کنید. محلول زیر صافی را در حمام یخ قرار دهید تا بلور های قرمز رنگ ایجاد شود . صاف کنید وبا مقدار کمی آب (این ترکیب به مقدار خیلی کم در آب حل می شود) و سپس با همان مقدار اتانول بشوئید .

پرسش ها:

۱-معادله سنتز کمپلکس فوق را نوشته و موازنه کنید.

۲-راندمان واکنش را محاسبه کنید.

۳-روشی برای اندازه گیری درصد کبالت درترکیب ارائه دهید.

۴-چرا محلول نباید بجوشد؟

ب)تهیه کلروپنتامین کبالت (III) کلرید

مواد مورد نیاز :کربناتوتتراآمین کبالت (III) نیترات –کلریدریک اسید غلیظ آمونیاک غلیظ – اتانول

وسایل مورد نیاز: بشر کوچک –مزور(10^{cc} و 25^{cc})- قیف بوخنر و ارلن خلاء

روش کار:

مقدار مورد نیاز از کمپلکس کربناتوتترآمین کبالت(III) نیترات برای هدایت سنجی را بردارید. بقیه آن را (حدود ۲/۵ گرم) در ۲۵میلی لیتر آب حل کنید . مقدار (۲/۵ الی ۵ میلی لیتر) کلریدریک اسید غلیظ تا خارج شدن تمام گاز CO_2اضافه کنید. محلول حاصل را با مقدار کمی آمونیاک غلیظ خنثی کنید و ۲/۵ میلی لیتر آمونیاک مازاد به آن اضافه کنید. محلول را ۲۰ دقیقه در حمام بخار گرم کنید تا ترکیب $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$ تشکیل گردد. محلول را به آرامی سرد کنید و ۳۷ میلی لیتر کلریدریک اسید غلیظ به آن اضافه کنید ۲۰ الی ۳۰ دقیقه در حمام بخار حرارت دهید . بعد از مشاهده تغییر رنگ محلول را در دمای اتاق بگذارید تا بلورهای بنفش متمایل به قرمز تولید شود . بلورها را صاف کنید و چند بار با آب مقطر خیلی سرد بشوئید . بعد با مقدار کمی اتانول بشوئید و خشک کنید.

مقدار مورد نیاز از این کمپلکس ها را برای هدایت سنجی استفاده کنید. بقیه(حدود ۱ گرم) را برای آزمایش بعدی نگهدارید.

پرسش ها:

۱-معادله واکنش انجام شده را بنویسید.

۲-راندمان واکنش را محاسبه کنید.

۳-چرا برای شستشو از اتانول استفاده می شود؟

ج)تعیین هدایت الکتریکی

۱۰۰میلی لیتر از محلولهای ۰/۰۰۱ میل لتر از $[Co(NH_3)_4CO_3]NO_3$, $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ تهیه کنید و هدایت مخصوص آنها را با هدایت سنج اندازه بگیرید.اندازه گیری هارا به محض تهیه محلول انجام دهید. زیرا در اثر گذشت زمان مقدار قابل توجهی از کمپلکس ها تجزیه می شوند.سل دستگاه را قبل وبعد از هر آزمایش با آب مقطر بشویید.

بعد از اندازه گیری هدایت مخصوص بااستفاده از فرمول زیر هدایت مولی(Λ)را محاسبه کنید

$$\Lambda = 1000k/M$$

در این فرمول Mیا مولاریته محلولk هدایت مخصوص وΛ هدایت مولی می باشد.

هر چه تعداد یون های کمپلکس افزایش یابد هدایت الکتریکی آن نیزافزایش می یابد. جدول زیر ارتباط بین هدایت مولی وتعداد یون ها را نشان می دهد.

آزمایش ۲

ایزومری شدن ناشی از نحوه اتصال لیگاند

الف)تهیه نیتریتوپنتامین کبالت (III) کلرید $[Co(O\text{-}No)(NH_3)_5]Cl_2$
مواد مورد نیاز :کلروپنتامین کبالت (III) کلرید، امونیاک غلیظ ، کلریدریک اسید (4M) ، سدیم نیتریت
وسایل مورد نیاز : بشر کوچک ، قیف شیشه ای و ارلن ، پی پت ، حمام بخار
روش کار:
0.5 گرم کلروپنتامین کبالت (III) کلرید رادر محلول امونیاک (۸,۵ میلی لیتر اب و ۲میلی لیتر امونیاک غلیظ) روی حمام بخار و هم زدن شدید حل کنید و در صورت نیاز ان را صاف کنید . محلول زیر صافی را بعد از سرد شدن با کلریدریک اسید(4M) اسیدی کنید (pH 1.5-2) . ۰,۵ گرم سدیم نیتریت اضافه کنید و بگذارید یک ساعت بماند .ان را در یخ سرد کنید. رسوب صورتی رنگی بتدریج تشکیل خواهد سد ان را صاف منید و با اتانول بشویید و بگذارید خشک شود.

ب) تهیه نیتریتوپنتامین کبالت (III) کلرید $[Co(NO_2)(NH_3)_5]Cl_2$
مواد مورد نیاز :کلروپنتامین کبالت (III) کلرید، امونیاک(2M) ، کلریدریک اسید (غلیظ و 2M) ، سدیم نیتریت
وسایل مورد نیاز : اتانول ، بشر کوچک ، قیف شیشه ای و ارلن ، مزور(10^{cc}) ، حمام بخار ، حمام یخ

روش کار:

0.5 گرم کلروپنتامین کبالت (III) کلرید را به ۷ میلی لیتر امونیاک (2M) بیافزایید و شدیدا هم بزنید و در حمام بخار حرارت دهید تا حل شود اگر ماده جامدی باقی ماند ان را صاف کنید.

محلول زیر صافی را سرد کنید وبه ان کلریدریک اسید(2M) اضافه کنید تا کمی اسیدی(4= pH) شود (زیر هود)،۰,۷ گرم سدیم نیتریت اضافه کنید و حرارت دهید تا رسوب قرمز تسکیل شده کاملا حل شود، ۷میلی لیتر کلریدریک اسید غلیظ بیافزایید (زیر هود) ودر حمام یخ سرد کنید. بلورهای قهوه ای و زرد رنگ حاصل را صاف کنید و با مقدارکمی اتانول یا استن بشویید . طیف (IR) مربوط به این دو ترکیب اختلاف انها را نشان می دهد

پرسش ها:

۱)چرا باید کمپلکس کلروپنتامین کبالت (III) کلرید تهیه شود .

۲)کلیه واکنشها را بنویسید .

۳)راندمان عمل را محاسبه کنید .

۴)مکانیسم واکنشها را بنویسید .

The infrared spectra of both isomers show absorption peaks at 850 , 1315, and 1595 cm^{-1} .These peaks correspond to those observed in the spectrum of $[Co(NH_3)_6]Cl_3$,and they are attributable to NH_3 vibrations. In addition to these peaks , the nitrite isomer has peaks at 1065 and 1460 cm^{-1} , and the nitro isomer has peaks at 825 and 1430 cm^{-1} . From Fig 21.3 we see that the nitrito peak at 1065 cm^{-1} is free from interence by other bonds . Beattie and Satchell used this absorption peak in conjucation with those at 1430 and 1460 to determine the relative amounts of the two isomers presen in mixture . Thus they were able to measure rates of isomerization and equilibrium constants for isomerization at a series of temperatures. Similar measurements have been made for the analogous complexes of rhodium(II) ,iridium(III) and pltinum.

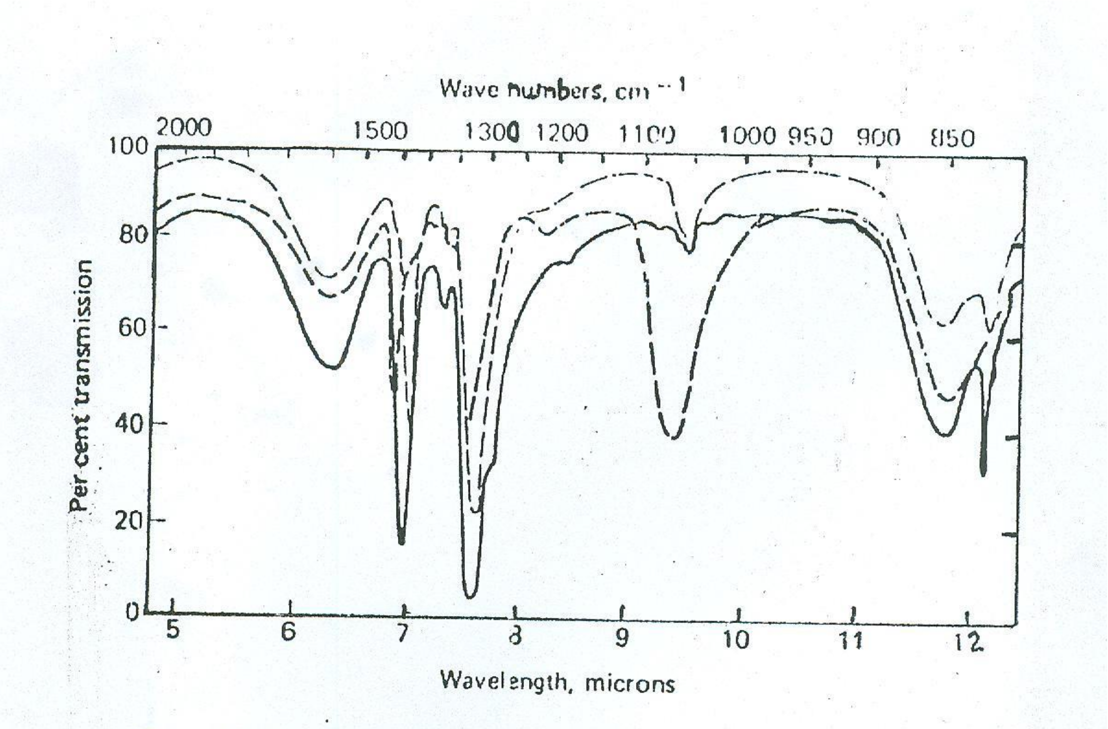


Fig 21.3.Infrared spectra of nitro and nitritopentaminecobalt(II) chloride

complexes. (Reproduced with permission of the American Chemica Society).

______ $[Co(NH3)_5 NO_3]Cl_2$

_ _ _ _ _ $[Co(NH3)_5ONO] Cl_2$ freshly prepared

. . . . $[Co(NH3)_5ONO] Cl_2$ aged

آزمایش ۳

مطالعه سرعت واکنش ابدهی $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$

مواد مورد نیاز : نیتریک اسید (0.1N ,0.3N) ، کلروپنتامین کبالت (III) کلرید

وسایل مورد نیلز :ارلن (100^{cc}) ، پی پت ، حمام بخار

روش کار :

توجه: این واکنش با نور و اکسیژن کاتالیست نمی شود بنابراین پیش بینی برای اجتناب از انها لازم نیست . دو ارلن ۱۰۰ میلی لیتری حاوی ۵۰ میلی لیتر نیتریک اسید با غلظتهای 0.1N و 0.3N را حداقل برای ۱۵ دقیقه در دمای ثابت ۶۰ درجه سانتیگراد روی حمام بخار قرار دهید . هر یک از محلولها به اندازه کافی $[Co(NH_3)_5Cl]Cl$ اضافه کنید تا غلظت کمپلکس در محلول(1.2×10^{-2}M) شود .

ارلن ها را تکان دهید تا تمام کمپلکس ها حل شود و دوباره ان را روی حمام بخار در دمای ثابت ۶۰ درجه سانتیگراد قرار دهید . بعد از رسیدن دمای محلول به ۶۰ درجه (بعد از ۱۵ دقیقه)نمونه برداری را شروع کنید . به کمک پی پت وپوار هر ۱۰ دقیقه یکبار ۵ میلی لیتر از هر ارلن نمونه بردارید و بلافاصله طیف مرئی هر یک را در شرایط یکسان با یک اسپکتروفتومتر ثبت کنید (برای مطالعه پیشرفت واکنش تغییرات جذب را در طول موج معینی (مثلا 550nm) ثبت کنید.

اگراسپکتروفتومتر شما مجهز به دستگاه ثبت باشد بهتر است تغییرات جذب را در طول موج های 350-650nm ثبت نمایید.)

بهتر است فرض کنید که معادله سرعت از درجه اول است و بستگی به غلظت کمپلکس دارد.

$$Rate= K_{obs} [Complex]$$

اگر واکنش در مجاور کاتالیست اسیدی باشد

$$Rate=K [Complex] [H+]^n \qquad n=1,2,3,\ldots$$

H^+ در طول واکنش مصرف نمی شود و مقدار $[H+]^n$ در این رابطه ثابت است پس رابطه بصورت زیر در می اید.

$$Rate=K_{obs} [Complex] \qquad K_{obs}=K[H+]^n$$

مقدار جذب کمپلکس در زمان بی نهایت (زمانی که تمام ماده اولیه به کمپلکس ابدهی شده تبدیل گردیده است)($A\infty$) می باشد که بااستفاده از ضریب خاموشی $[Co(NH_3)_5(OH_2)]^{3+}$ که در 550nm برابر $21\ cm^{-2}\ M^{-1}$ است بدست می اید . برای محاسبه ثابت سرعت مقدار جذب در بی نهایت مورد نیاز است که از رابطه بیر- لامبرت به دست می آید.

$$A\infty=\varepsilon.b.c$$

نمودار$Ln(A-A\infty)$ را بر حسب t رسم کنید و چون واکنش درجه اول فرض شده است ضریب زاویه منحنی برابر K_{obs} می باشد .

پرسش ها :

۱ - جذب هر نمونه در طول پیشرفت واکنش را گزارش کنید.

۲ - نمودار $Ln(A-A\infty)$ ابر حسب t رسم کنید و ثابت سرعت واکنش را بدست آورید و معادله سرعت رابرای واکنش بنویسید.

۳- برای واکنش انجام شده مکانیسمی پیشنهاد کنید.

۴ - چرا سرعت استخلاف یک CI^- با H_2O در کمپلکس ترانس $[Co(NH_3)_4CI_2]^+$ هزار بار سریعتر ازسرعت همان استخلاف در کمپلکس $[Co(NH_3)_5CI]^{2+}$است ؟ (مکانیسم برای هر دو واکنش یکسان است)

۵ - واکنش آبدهی $[Co(NH_3)_4CI_2]^+$ با کاتالیزور Ag+ سریعتر انجام می 'یرد. دلیل آن را از روی مکانیسم توضیح دهید.

۶- ترکیب فعال نوری $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ واکنش راسمیزه شدن را سریعتر از تعویض اکسالات با $C_2O_4^{2-}$ آزاد در محلول انجام می دهد. (بررسی سرعت تعویض اکسالات با نشاندار کردن کربن $C_2O_4^{2-}$ محلول انجام می گیرد) راسمیزه شدن با چه مکانیسمی انجام می گیرد؟

۷- روش دیگر برای تعیین سرعت واکنش آبدهی $[Co(NH_3)_5CI_2]^+$ (غیر از اسپکتروفتومتری) پیشنهاد
کنید.

۸- چرا برای مطالعه این واکنش طول موج nm ۵۰ انتخاب شده است ؟

۹- واکنش زیر را در نظر بگیرید.

$$[Co(NH_3)_5CI]^{2+} + NH_3 \rightarrow [Co(NH_3)_6]^{3+} + CI^-$$

معادله سرعت واکنش را چنین می توان نوشت :

$$Rate = [[Co(NH_3)_5CI]^{2+}]^x.[NH_3]^y$$

که در آ ن x و y (را باید تعیین نمود. ا'ر مطالعه سرعت را با غلظت M ۰/۰۰۱ از $[Co(NH_3)_5CI]^{2+}$ غلظت های متفاوتی از(۰/۲ و ۰/۳ و ۰/۴ و ۰/۶) مولار انجام دهید. x و y م را چطور محاسبه می کنید؟

۱۰- چرا در این آزمایش به جای HNO3 از HCL استفاده نکردید؟

آزمایش ۴

ترکیبات کوئوردیناسیون عناصر غیر واسطه

تهیه پتاسیم تریس (اکسالاتو) آلومینات

علاوه بر فلزات واسطه ، فلزات کروه اصلی هم تشکیل کمپلکس می دهند مانند یون کمپلکس $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$

تهیه پتاسیم تریس اکسالاتو آلومینات ، تری هیدارت $K_3[Al(C_2O_4)_3].3H_2O$

مواد مورد نیاز :

پودر آلومینیم - پتاسیم هیدروکسید - اگسالیک اسید - محلول سدیم هیدروکسید (۴M) سدیم استات ، سدیم کربنات ، سدیم ارتو فسفات - آلومینیم سولفات متبلور - محلول پرمنگنات

وسایل مورد نیاز :

بشر کوچک - حمام یخ - قیف برخنر و ارلن خلاء - لوله آزمایش

روش کار :

۱/۵ گرم پتاسیم هیدروکسید را در ۱۳ میلی لیتر آب حل کنید و آن را به ۰/۱ گرم پودر آلومینیم اضافه کنید . پس از آنکه تشکیل حباب فروکش کرد محلول را تا جوش حرارت دهید و صاف نمائید آنگاه ۳/۵ گرم اگسالیک اسید را در چندین مرحله به محلول داغ اضافه کنید. رسوب تولید شده در اثرجوشاندن حل می شود و'رنه باید آن را صاف کنید.

پس از سرد شدن محلول (رسیدن به دمای اتاق) ۱۳ میلی لیتر اتانول به آن اضافه کنید و در حمام یخ قرار دهید و بلورها را صاف کنید و با اتانول شستشو دهید و در مجاورت هوا خشک کنید. راندمان را بر اساس آلومینیم سولفات مصرفی محاسبه کنید .

کارهای تکمیلی :

۱ - محلولی از کمپلکس فوق بسازید و اثر معرف های زیر را بر روی آن بررسی کنید.

الف - محلول سدیم هیدروکسید (۴ M)

ب- محلول سدیم اضافه اضافه کنید و بجوشانdد.

ج - محلول سدیم کربنات .

د - محلول سدیم ارتوفسفات

۲ - محلولی از یک نمک معمولی آلومینیوم بسازید $AL(SO_4)_3.18H_2O$ و اثر معرف های قسمت قبل را بر روی آن آزمایش کنید .

۳ - نتایج آزماش ۱ و ۲را با هم مقایسه و تفسیر کنید.

۴ - اثر پرمنگنات در محیط اسیدی را بر روی محلولی از کمپلکس آزمایش کنید.

با توجه به آزمایش فوق ' می توان درصد اگسالات در کمپلکس را با پتاسیم پر منگنات استاندارد به صورت زیر به دست آورد:

حدود ۰,۶ گرم از کمپلکس را به دقت وزن کنید و آن را به دقت به یک بالن ژوژه ی ۱۰۰ میلی لیتری منتقل نمایید و بعد از حل کردن در مقداری آب ٬ حجم محلول را به ۱۰۰ میلی لیتر برسانید. ۲۵ میلی لیتر از این محلول را با پی پت به ارلن مایر منتقل کنید و ۲۰۰ میلی لیتر سولفوریک (1 N) اضافه کنید. محلول را بجو شانید. محلول داغ را به شدت هم بزنید وبا پر منگناتN ۰,۱ با سرعت ۱۰ میلی لیتر در دقیقه تیتر کنید.به کمک نتیجه تیتراسیون ٬ در صد اگسالات در نمونه کمپلکس محاسبه می شود.

۵-ساختار گسترده کمپلکس و آرایش الکترونی (به کمک تئوری پیوند والانس Valence Bond Theory) آن را نشان دهید.

۶-چند یون کمپلکس تریس (اگسالاتو) مروط به فلزات دیگر را نام ببرید. فرمول کلی این کمپلکس های تریس (اگسالاتو) چیست؟

۷-کلیه ی واکنش های مربوط به مراحل مختلف تهیه کمپلکس و مراحل بعدی را در قسمت های مربوطه را بنویسید و موازنه کنید.

آزمایش ۵

تهیه ی ایزومر های سیس و ترانس کمپلکس بیس (اگسالاتو)دی آکوا کرومات (III)

الف)تهیه ایزومر های سیس و ترانس پتاسیم دی آکوا بیس (اگسالاتو) کرومات (III)

۱- تهیه ایزومر سیس

مواد مورد نیاز:اگسالیک اسید دو آبه –پتاسیم دی کرو مات- اتانول

وسایل مورد نیاز:هاون چینی- بشر- قیف بو خنر و ارلن خلا

روش کار:

۳ گرم اگسالیک اسید دو آبه و ۱ گرم پتاسیم دی کرومات را با هم مخلوط کنید و در یک هاون چینی به صورت پودر یکنواخت در آورید. سپس آن را به یک بشر کا ملا خشک انتقال داده و یک قطره آب به آن اضافه کنید و روی بشر را با شیشه ساعت بپو شانید و با دست گرم کنید پس از مدت کوتاهی واکنش شروع و به تدریج شدید می شود و مایع غلیظ'قیری و تیره رنگی حاصل می شود. ۵ میلی لیتر اتانول به آن اضافه کنید و با هم زن خوب هم بزنید تا محصول جامد گردد.اگر از حالت قیری در نیامد اتانول را جدا کنید و دوباره ۵ میلی لیتر اتانول اضافه کنید و هم بزنید تا به صورت پودر جامدی در آید سپس آن را صاف و خشک کنی

۲- تهیه ایزومر ترانس

مواد مورد نیاز:اگسالیک اسید دو آبه-پتاسیم دی کرومات- اتانول

مواد مورد نیاز:بشر کوچک –حمام بخار- قیف بوخنر و ارلن خلا

روش کار :

۳ گرم اگسالیک اسید را در حمام آب جوش حل کنید و ۱ گرم پتاسیم دی کرو مات حل شده در حداقل آب جوش (۵ الی ۶ میلی لیتر) را به تدریج به آن اضافه کتید و بعد از هر بار افزایش روی بشر را با شیشه ساعت بپو شانید .محتویات بشر را ابتدا سرد کنید و سپس روی حمام خار قرار دهید تا حجم آن را به ۱/۳ برسد و بلور ها ته نشین شود. ایزومر های سیس و ترانس موجود در محلول با هم در تعادل هستند و چون حلالیت ایزومر ترانساز سیس کمتر است ابتدا ایزومر ترانس ته نشین می شود بنا بر این اگر محلول را زیاد غلیظ کنید ایزومر

سیس هم همراه ترانس رسوب می کند. بلور ها را صاف کنید و چند بار با مقدار کمی آب خیلی سرد و سپس با اتانول شستشو دهید و خش کنید. بهره عمل را حساب کنید و درصد آن را نسبت به کروم محاسبه کنید.

ب)تعیین خواص ایزومرها

مقدار کمی از بلورهای فرم سیس را روی شیشه ساعت قرار دارد بریزید و چند قطره آمونیاک رقیق به آن اضافه کنید. ایزومر سیس فورا یک محلول سبز رنگ تولید می کند که با افزایش چند قطره اسید رقیق رنگ سبز-ارغوانی را در نور مستقیم می دهد و روی کاغذ صافی پخش می شود و جسم جامدی به جانمی گذارد در حالی که ایزومر ترانس جامد قهوه ای رنگی به وجود می آورد.

ج) تعیین مقدار در صد اکسالات و کروم موجود در دو ایزومر

۱-تعیین مقدار اکسالات

مواد مورد نیاز:پتاسیم هیدروکسید(۵٪)- سولفوریک اسید(**N۴**) –پتاسیم پرمنگنات (**N۰,۱**) – پتاسیم دی آکوابیس (اکسالاتو) کرومات(III)

وسایل مورد نیاز:بشر-بالن ژوژه (۱۰۰)- مزور – بورت –قیف شیشه ای

روش کار:

بر روی ۰,۳ گرم نمونه سیس یا ترانس دقیقا وزن شده ۲۰ میلی لیتر پتاسیم هیدروکسید (۵٪) اثر دهید. بجوشانید تا رسوب کروم (III) هیدروکسید به حداکثر برسد. زیادی پتاس باعث انحلال هیدروکسید می شود. رسوب را صاف کنید و با آب داغ چند بار بشویید. محلول اکسالات بدست آمده را به ۱۰۰ میلی لیتر برسانید و ۱۰ میلی لیتر از آن بردارید و حدود ۲۰میلی لیتر سولفوریک اسید(**N۴**) بیافزایید. محلول را تا ۶۵ درجه گرم و با پرمنگنات(**N۰,۱**) تیتر کنید و از آن در صد اکسالات موجود در کمپلکس سیس یا ترانس را به دست آورید. چند مول اکسالات در یک مول کمپلکس وجود دارد؟

۲-تعیین مقدار کروم (این آزمایش را حتما زیر هود انجام دهید)

مواد مورد نیاز: پتاسیم دی آکوابیس(اکسالاتو) کرومات(III) – پتاسیم برومات - آمونیم سولفات – آهن (II)سولفات (**N۰,۱**)– باریم دی فنیل آمین سولفونات

وسایل مورد نیاز: بشر- بالن ژوژه(۱۰۰)- بورت – ارلن

روش کار:

۰٫۳ گرم از نمونه سیس یا ترانس را در سولفوریک اسید رقیق حل کنید (۳ میلی لیتر سولفوریک اسید غلیظ را با آب به حجم ۱۰۰ میلی برسانید) و ۵ گرم پتاسیم برومات اضافه کنید و۲۰ دقیقه بجوشانید تا دیگر گاز خرمایی رنگ برم خارج نشود. مقدار اضافی پتاسیم برمات رابا افزایش آمونیم سولفات از بین ببرید (۵ گرم آمونیم سولفات را در ۱۰ میلی لیتر آب حل کنید) گرم کنید تا تمامی برم خارج شود سپس ۵ میلی لیتر سولفوریک اسید (N۴) اضافه کنید و بجوشانید تا نیتروژن دیگر آزاد نشود.محلول دی کروماتی را که به این ترتیب تهیه کرده اید به روش زیر بسنجید. محلول دی کرومات را به حجم ۱۰۰ میلی لیتر برسانید. بر روی ۱۰ میلی لیتر از آن ۵ میلی لیتر محلول آهن (II) سولفات (۰٫۱) و ۵ میلی لیتر سولفوریک اسید (N۴) اضافه کنید مازاد آهن(II) سولفات را با پتاسیم دی کرومات در حضور شناساگر باریم دی فنیل آمین سولفونات بسنجید تغییر رنگ سبز به بنفش تیره نشانه پایان سنجش می باشد. چند در صد کروم در کمپلکس وجود دارد؟ تعداد مول-های کروم در کمپلکس را تعیین کنید. نسبت تعداد مول‌های اکسالات به کروم را گزارش دهید.

پرسش‌ها:

۱-معادلات کامل تمام واکنش‌ها را بنویسید.(به روش الکترونی-یونی موازنه کنید)

۲-چرا ایزومر سیس دی آکوابیس(اکسالاتو) کروم(III) در آمونیاک به آسانی حل می شود ولی ایزومر ترانس آن در آمونیاک حل نمی شود

آزمایش۶

بررسی ایزومرهای نوری $[Co(en)]^{3+}$-تهیه در محیط آبی، جدا کردن در استرومر ها با تبلور، چرخش نوری و راسمی شدن

الف)تهیه معرف جداسازی کننده باریم-d-تارتارات

مواد مورد نیاز:باریم کلرید دو آبه-تارتاریک اسید-اتیلن دی آمین

وسایل مورد نیاز:بشر کوچک-قیف شیشه ای و ارلن

روش کار :

محلول هایی از ۴گرم باریم کلرید دو آبه در حداقل آب و ۲,۵گرم تارتاریک اسید در ۳,۵ میلی لیتر آب تهیه کنید.محلول ها را تا۹۰درجه حرارت دهید و به یکدیگر بیفزایید به مخلوط حاصل باز اتیلن دی امین (en)اضافه کنید تا محلول خنثی گردد. پس از سرد شدن محلول ودرجه حرارت اتاق رسوب را صاف کنید و با آب گرم بشوئید.

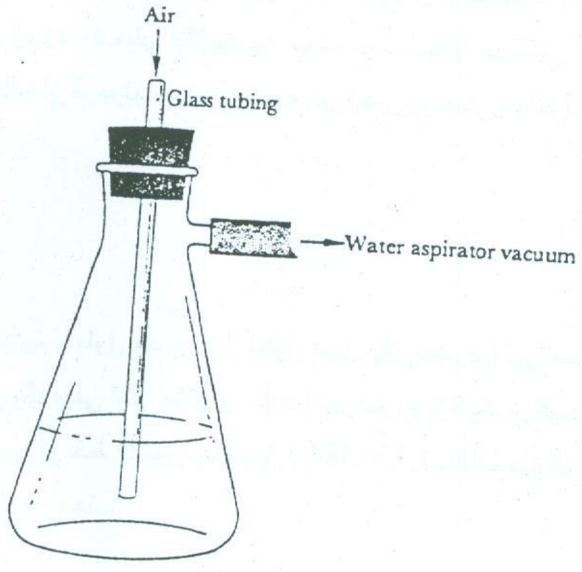
ب)تهیه و جداسازی +[Co(en)3]3

مواد مورد نیاز:اتیلن دی امین-کلرید ریک اسید(غلیظ ورقیق)-کبالت(II)سولفات –زغال فعال-باریم –d-تارتارات-آمونیاک (غلیظ)-سدیم یدید (جامد و محلول ۳۰درصد-اتا نول-استون

وسایل مورد نیاز:ظرف گازشوی-حمام یخ-حمام بخار-بشر کوچک وبزرگ-کاغذpH-بالن زوزه ۵۰cc-دستگاه پلاریمتر –مزورcc ۱۰-پیپت

روش کار

دریک ظرف گاز شوی محلولیاز ۴ میلی لیتر اتیلن دی امین در در ۸,۵ میلی لیتر آب تهیه کنید. در حمام یخ سرد کنید و۱,۷میلی لیتر کلرید ریک اسید غلیظ در حمام یخ به آن اضا فه کنید. در ظرف دیگر محلولی از ۴,۷گرم کبالت(II)سولفات هفت آبه در ۸,۵ میلی لیتر آب گرم تهیه کنید.این محلول را به داخل گاز شوی اضافه کنید و بر روی آن ۰,۷گرم زغال فعال شده (شاربن)بریزید جریان سریعی از هوا به مدت نیم ساعت ازآن عبور دهید در صورت نیاز کلریدریک اسید رقیق یا اتیلن دی امین به محلول اضافه کنید تا pHآن به۷الی۷,۵برسد.مخلوط را در یک بشر بر روی حمام بخار به مدت ۱۵ دقیقه حرارت دهید و به آرامی سرد کنید برای جدا کردن شاربن آن را صاف کنید و با ۵ میلی لیتر آب شسته و آب شستشورا به محلول زیر صافی اضافه کنید.



تمام باریم-d- تارتارات که قبلاً تهیه کرده اید $[Co(en)_3]^{3+}$.اضافه نمایید مخلوط حاصل را روی حمام بخار به مدت نیم ساعت به شدت هم بزنید و سپس آن را صاف کنید و رسوب باریم سولفات را با کمی آب داغ بشویید محلول را حرارت دهید تا حجم آن به ۱۷ میلی لیتر برسد و بگذارید تا جلسه بعد بماند و بلورهای[(+)oC(en)۳][(+)-tart]Cl,۵H۲O تشکیل شود (ترکیبI)بلورها را صاف کنید و محلول زیر صافی(A) را برای ایزوله کردن انانتیومر۳[Co(en)۳(-)] نگه دارید بلورها را با اتانول بشویید و در مجاورت هوا خشک و راندمان عمل را محاسبه کنید ۱,۱۷گرم از بلورهای I را رد ۵ میلی لیتر آب داغ حل کنید و دو قطره آمونیاک غلیظ به آن اضافه کنید در حالی که محلول را هم می زنید محلولی از ۵,۷ گرم سدیم یدید در ۲,۵ میلی لیتر آب داغ به آن بیفزایید در حمام یخ آن را سرد کنید و بلورهای به دست آمده را صاف کنید (ترکیبII) و برای حذف تارتارات بلورها را با ۷ میلی لیتر سدیم یدید ۳۰ درصد بشویید یک مرحله دیگر شستشو با اتانول انجام دهید بلورهای[(+)Co(en)۳]I۳H۲O. را در مجاورت هوا خشک و راندمان عمل را محاسبه کنید

به محلول[(-)Co(en)۳][(-)tart]Cl-(A)- دو قطره آمونیاک اضافه کنید و تا ۸۰ درجه سانتی گراد در حمام بخار گرم کنید و درحالی که به هم می زنید محلولی از ۶ گرم سدیم یدید که در ۲,۵ میلی لیتر آب داغ حل شده به ان اضافه کنید پس از سرد کردن محلول در حمام یخ رسوب ناخالص[(-)Co(en)۳] I۳.H۲Oرا صاف کنید و با ۳,۵ میلی لیتر محلول ۳۰درصد سدیم یدید بشویید (محلول زیر صافی را دور بریزید)

برای خالص کردن بلورهای[(-) O۲H.۳I [۳(en)oC روی آن ۱۲ میلی لیتر آب ۵۰ درجه بریزید و هم بزنید فرم راسمیک (ترکیب III) حل نمی شود صاف و خشک کنید به محلول زیر صافی (محلولB) ۱,۷ گرم سدیم یدید اضافه کنید در اثر سرد کرد ن محلول B بلورهای چرب
بر [(-)O۲H.۳I[۳(en)Coترکیب IV
متبلور می گردد آن را صاف و با اتانول و استون بشویید و در مجاورت هوا خشک کنید. راندمان عمل را بدست آورید. ترکیب های I و II و III و IV را برای پلاریمتری در جلسه بعد نیاز دارید.
برای تعیین چرخش ویژه این ترکیبات مقدار تقریبا ۰/۵ گرم از ترکیبات I و II و III و IV را در مقدار کم آب حل کنید و در بالن ژوژه ۵۰ میلی لیتری به حجم برسانید و چرخش آنها را با دستگاه پلاریمتری اندازه بگیرید و با استفاده از فرمول های زیر چرخش ویژه و چرخش مولکولی این ترکیبات را بدست آورید.

$$[\alpha]_\lambda = \frac{\alpha}{L.C}$$

در این فرمول α درجه چرخش ، L طول مسیر نور(طول سل پلاریمتری) بر حسب دسی متر ، C تعداد گرم های جسم حل شده در یک میلی لیتر حلال و $[\alpha]_\lambda$ چرخش ویژه یک ترکیب در طول موج λ می باشد . در مورد نور سدیم چون از خط D نور سدیم با $\lambda = 584.3$ استفاده می شود چرخش ویژه را با $[\alpha]_{584.3}$ یا $[\alpha]_D$ نشان می دهند.

$$[M]_\lambda = \frac{M[\alpha]_\lambda}{100}$$

در این فرمول M وزن مولکولی ماده ، $[\alpha]_\lambda$ چرخش ویژه و $[M]_\lambda$ چرخش مولکولی ماده می باشد . پارامتری که برای مقایسه چرخش ترکیبات مختلف به کار می رود چرخش مولکولی می باشد.

پرسش ها:

۱- مفاهیم انانتیومر و دی آسترومر را بنویسید.

۲- یون کمپلکس $[Co(en)_3]^{3+}$ دارای ایزومر نوری است. در صورتی که $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ دارای ایزومر نوری نمی باشد. علت را توضیح دهید.

۳- منحنی ORD را برای کمپلکس $[(-)Co(en)_3]^{3+}$ با توجه به منحنی مربوط به $[(+)Co(en)_3]^{3+}$ رسم کنید.

۴- اگر یک کمپلکس ناشناخته $[M(en)_3]^{3+}$ ، (M یک یون فلزی با بار $3+$) جداسازی شود و چگونه تشخیص می دهید که محصولات جداسازی شده فعالیت نوری دارند یا نه؟

۵- ساختمان هندسی و ایزومرهای نوری کمپلکس $[Co(gly)_3]^{3+}$ را رسم کنید و کانفیگوراسیون (پیکربندی) آنها را تعیین کنید.

۶- ایزومرهای نوری $[Co(EDTA)]^{-}$ را رسم کنید.

۷- آیا $[(-)Co(en)_3]^{3+}$ می تواند در دمای اتاق طبق مکانیسم پیچش بیلر یا پیچش ری دات به انانتیومر خود تبدیل شود و مخلوط راسمیک بدست آید. چرا؟

۸- در تهیه باریم -d- تارتارات هدف از اضافه نمودن اتیلن دی آمین چیست؟

۹- در خالص کردن ایزومرهای (+) و (-) کمپلکس $[Co(en)_3]I_3.H_2O$ کریستال ها را با محلول NaI حل شده در آب شستشو دادید. چرا؟

۱۰-روشی برای آنالیز $[(+)Co(en)_3]I_3.H_2O$ جهت تعیین درصد Co و I بنویسید.

۱۱- چرا نمی توان ایزومرهای $[Co(en)_3]^{2+}$ را از هم جدا کرد.

آزمایش ۷

تعیین ترکیب ساختاری یون کمپلکس به روش (Job)

طیف های (uv-vis) کمپلکس های $Ni(en)_n{}^{2+}$

شیمی کوئوردیناسیون به مطالعه کمپلکس هایی که در محلول وجود دارند ولی نمی توان آنها را جدا کرد مربوط می شود . مثلا از واکنش Ni^{+2} با NH_3 در آب ، کمپلکسهایی با ترکیب ساختاری زیر حاصل می شود.

$$[Ni(NH_3)(OH_2)_3]^{2+},[Ni(NH_3)_6]^{2+},[Ni(NH_3)(OH_2)_5]^{2+}$$
$$,[Ni(NH_3)_2(OH_2)_4]^{2+},[Ni(NH_3)_4(OH_2)_2]^{2+},[Ni(NH_3)_5(OH_2)]^{2+}$$

که از آنها فقط $[Ni(NH_3)_6]^{+2}$ جدا سازی شده است . در صورتی که در بررسی های اسپکتروفتومتری و پتانسیومتری وجود بقیه را تایید می کنند.

روشی که در این آزمایش برای تعیین ترکیب کمپلکس بکار می رود روش job یا روش تغییرات متوالی است تعادل زیر را در نظر بگیرید:

$$Z + nL \rightarrow ZL_n$$

در این آزمایش $l = EN, z = nI^{2+}$ می باشد. Ni^{+2} و کمپلکس های $[Ni(en)_n]^{+2}$ در منطقه مرئی دارای جذب در طول موجهای متفاوت می باشد. شدت جذب نیز در محلولهای مختلف با مقادیر مختلف Ni^{+2} و en متفاوت است جذب این محلولها در طول موج معین اندازه گیری می شود و با ارتباط آن با غلظت $[Ni(en)_n]^{+2}$، تعداد لیگاند و ترکیب ساختاری کمپلکس به دست می آید.

اگر ثابت تعادل بزرگ (یعنی واکنش متمایل به راست است) و غلظت en در محلول درست n برابر غلظت Ni^{+2} باشد، شدت جذب $[Ni(en)_n]^{+2}$ ماکزیمم خواهد شد. با توجه به اینکه جمع غلظت های Ni^{+2} و en در همه محلولها محلول ها یکسان است و با در دست داشتن نسبت en به Ni^{+2} در محلولی که $[Ni(en)_n]^{+2}$ ماکزیمم جذب را دارد تعیین n و ترکیب ساختاری $[Ni(en)_n]^{+2}$ ممکن خواهد شد.

Ni^{+2} و en کمپلکس های متفاوتی (طبق تعادل های زیر) تشکیل می دهند هدف از این آزمایش تعیین انواعی است که واقعا در محلول وجود دارند.

$$Ni^{2+} + en \xrightarrow{K_1} [Ni(en)]^{2+}$$

$$[Ni(en)]^{2+} + en \xrightarrow{K_2} [Ni(en)_2]^{2+}$$

$$[Ni(en)_2]^{2+} + en \xrightarrow{K_3} [Ni(en)_3]^{2+}$$

$$[Ni(en)_3]^{2+} + en \xrightarrow{K_4} [Ni(en)_4]^{2+}, etc$$

با توجه به مقدار ثابت های تعادل اگر K_2 خیلی بیشتر از K_1باشد یعنی محلول فاقد $[Ni(en)]^{2+}$ است و نیز مقدار نسبی K_3 به K_1 و K_2 تعیین می کند که کدام یک از این یونها نقش تعیین کننده در تعادل را دارند. یکی از محدودیت های روش تغییرات متوالی (Job) شرط وجود فقط یک تعادل در محلول ***است،یعنی در واکنش مربوط به این آزمایش فقط در کمپلکس*** $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ ***و*** $[Ni(en)]^{2+}$ ***یا*** $[Ni(en)_2]^{2+}$ ***و یا...می توانند در تعادل باشند.***

مواد مورد نیاز: محلول نیکل(II)سولفات شش آبه(۰,۴ M) – اتیلن دی آمین (۰,۴M)

وسایل مورد نیاز: بالن ژوژه- بشر- بورت- لوله آزمایش- اسپکتروفتومتر

روش کار:

محلول(۰,۴M.) نیکل(II) سولفات شش آبه و اتیلن دی آمین(۰,۴M) را در دو بورت تمیز بریزید.

هفت عدد لوله آزمایش تمیز و خشک آماده کنید . در آنها به ترتیب ۸،۷،۶،۵،۴،۳ و۹ میلی لیتر محلول اتیلن دی آمین7، ۶, ،۲،۳،۴،۵, و ۱ میلی لیتر محلول نیکل(II) سولفات بریزید.

به این ترتیب یک سری لوله آزمایش شامل۷ نوع محلول خواهید داشت که جزء مولی (X) اتیلن دی آمین در آنها به ترتیب برابر ۰,۳،۰,۴،۰,۵،۰,۶،۰,۷،۰,۸ و ۰,۹ خواهد بود.

اسپکتروفتومتر را روشن کنید تا گرم شود، ۸ عدد لوله آزمایش کوچک مخصوص اسپکتروفتومتری را کاملا تمیز و خشک کنید و تا دوسوم ارتفاع لوله به ترتیب محلول Ni^{2+} خالص و محلولهای

۰٫۳، ۰٫۴، ۰٫۵، ۰٫۶، ۰٫۷، ۰٫۸ و ۰٫۹ مول نسبت به اتیلن دی آمین بریزید و مقدار جذب هر یک از ۸ نوع محلول را به ترتیب در طول موجهای ۵۳۰، ۵۴۵، ۵۸۰، ۶۲۰، ۶۴۰ بر حسب nm تعیین کنید.

نمودار تغییرات Y بر حسب X (کسر مولی اتیلن دی آمین) را رسم کنید و از روی مقادیر X مقدار n را برای کمپلکس $[Ni(en)_n]^{2+}$ محاسبه نمایید.

$Y = A_{measured} - (1-X)A_z$

$A_z = Ni^{2+}$ جذب محلول (۰٫۴M) خالص

Y= جذب کمپلکس

X λ	Ni^{2+}	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	X Y_{Max}	N
530										
545										
580										
620										
640										

پرسش ها

با توجه به تغییرات میزان جذب و تعیین کمپلکسهای ممکن چه رابطه ای میان قدرت میدان لیگاندهای en و H_2O وجود دارد؟

رابطه ی $n=X/(1-X)$ را با محاسبه دیفرانسیل کیری بدست آورید.

با توجه به رنگ محلولهای هفت گانه چه نتیجه ای می گیرید؟

چرا زمانی که غلظت en در محلول n برابر بیشتر از غلظت Ni^{2+} است شدت جذب $[Ni(en)_n]^{2+}$ ماکزیمم می باشد؟

با دیفرانسیل گیری از معادله ی

$$Y=[\varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2 + \varepsilon_3 c_3, \varepsilon_1 M(1-X)-\varepsilon_2 MX]l$$

نشان دهید وقتی c_3 ماکزیمم باشد Y ماکزیمم است.(c_1 و ε_1 ، غلظت و ضریب خاموشی c_2،Z و ε_2 مربوط به L و c_3 و ε_3 مربوط به کمپلکس می باشند)

در چه شرایطی می توان جذب را از رابطه ی ساده ی $Y=A-A_Z(1-X)$ حساب کرد؟

ساختار کمپلکس های $[Ni(en)_n]^{2+}$ را در محلول رسم کنید.

مثالی از یک واکنش خاص بزنید که در آن از روش Job استفاده شده باشد.

واکنشی بین $Co(ClO_4)_2$ و $LiNO_3$ در t-بوتانول انجام گرفته و کمپلکس تشکیل شده است.

در طول موج معین جذب های زیر با غلظت های متفاوت $Co(ClO_4)_2$ و $LiNO_3$ به دست آمده است.

$Co(Clo_4)_2$ و M	0.100	0.080	0.060	0.050	0.040	0.030	.020	0.000
$LiNO_3$وM	0.000	0.020	0.040	0.050	0.060	0.070	0.080	0.100
A	0.250	0.302	0.354	0.385	0.433	0.408	0.329	0.000

$LiNO_3$ در این طول موج جذبی نخواهد داشت.

الف)ترکیب کمپلکس را تعیین کنید.

ب)ساختار احتمالی کمپلکس را رسم کنید.

۱۰- واکنش عمومی ZL ⟵ Z+L را در نظر بگیرید نمودار Y را نسبت به X در حالتی که ثابت تعادل بسیار بزرگ است و واکنش به سمت تشکیل ZL می رود رسم کنید روی همان نمودار منحنی دیگری در حالتی که ثابت تعادل بزرگ نیست(مانند وقتی که غلظت Z وL و ZL به مقدار قابل ملاحظه باشد) رسم کنید. فرض کنید ضریب خاموشی ZL بزرگتر از Z باشد وL جذب نشود. توضیح دهید چرا دو منحنی با هم متفاوت هستند؟

آزمایش ۸

تعیین ثابت پایداری [Ni(gly)] به کمک pH متر و تعیین pk و ثابت های پایداری متوالی

این آزمایش مربوط به تعیین ثابت کمپلکسهای $[Ni(gly)_3]^{+}, [Ni(gly)_2], [Ni(gly)_3]^{-}$ است(gly) نشان دهنده یون $NH_2\ CH_2\ -COO^-$ می باشد لیگاند دو دندانه ای است و از طریق N و O با کاتیون مرکزی کوئوردینانس میدهد. شش لیگاند یک دندانه می توانند با نیکل کوئوردینانس دهند در مورد گلیسینات که دو دندانه که است لیگاند نصف می شود.

$$Ni^{2+} + A^- \rightarrow NiA^+ \qquad K_1 = \frac{[NiA^+]}{[Ni^{2+}][A^-]}$$

$$NiA^+ + A^- \rightarrow NiA_2 \qquad K_1 = \frac{[NiA_2]}{[NiA^+][A^-]}$$

$$NiA_2 + A^- \rightarrow NiA^-{}_3 \qquad K_1 = \frac{[NiA^-{}_3]}{[NiA_2][A^-]}$$

طبق اصل اکتروواستاتیک , وارد شدن یک یون A^- در کمپلکس بار تمام کمپلکس را کاهش می دهد.

بنابراین پیش بینی می شود که $K_1 \succ K_2 \succ K_3$ باشد . هدف از این آزمایش تعیین K_1, K_2, K_3 میباشد

مواد مورد نیاز : گلسین – پتاسیم نیترات نیتریک اسید- سود – نیکل (II) کلرید ۶ آبه

وسایل مورد نیاز : بشر – بورت – بالن ژوژه – ارلن – Ph متر – هم زن مغناطیسی

روش کار :

ابتدا محلولهای زیر را بطور دقیق تهیه کنید.

۱- گلسین (۰/۴M)	۲۰cc
۲- پتاسیم نیترات (۰/۲M)	۲۵۰cc
۳- نیتریک اسید (۰/۲M)	۱۰۰cc
۴-سود (۰/۵M)	۱۰۰۰cc

طبق روش زیر ؟؟؟ گلیسن را محاسبه کنید.

۹۰ میلی متر آب مقطر و ۱۰۰ میلی لیتر پتاسیم نیترات (۰/۲M) و میلی لیتر گلسین (۰/۴M) در بشر مناسب بریزید. الکترود های pH متر را درون محلو ل قرار دهید و بشر را روی هم زن مغناطیسی قرار دهید . pH محلول را بخوانید. سود (۰/۵ M)را در بورت بریزید . یک میلی لیتر

سود را هربار به مقدار ۰/۱ میلی لیتر اا‌ه کنید و هر بار pH محلول را یادداشت کنید.. سپس هر بار یک میلی لیتر سود اضافه کنید تا حجم سود مصرفی به ۸ میلی لیتر برسد . pk_a گلسین را از رابطه زیر حساب کنید.

PK_a =PH+LOG[HA]-LOG[A]$^-$ 　　　 [HA] = غلظت مولی گلسین

[A] = غلظت مولی سود اضافه شده

pH محلول را طبق جدول به ازاء یک قطره سود به دست آورید.

pH خوانده شده	حجم سود (۰/۵M) اضافه شده

برای محاسبه K_1, K_2, K_3 مطابق روش زیر عمل کنید.

ابتداد محلول گلیسینات (۰/۴M) تهیه کنید(برای این کار ۰/۴M گلسین خشک را در بالن ژوژه ۱۰۰۰ میلی لیتری بریزید و ۸۰۰ میلی لیتر سود ۰/۵M اضافه کنید و به حجم برسانید) . ۱۰ میلی لیتر از آن را در بورت بریزند. ۱۰۰ میلی لیتر پتاسیم نیترات (۰/۲) و ۱۰ میلی لیتر نیتریک اسید (۰/۱) و ۹۰ میلی لیتر آب مقطر را در یک بشر مناسب بریزید و آن (۰/۰۰۱) نیکل (II) کلرید ($NiCi.6H_2O$) اضاه کنید بشر را روی هم زن مغناطیسی قرار دهید و الکترودهای pH متر را درون آن بگذار و در حالیکه محلول به شدت به هم می خورد pH آن را بخوانید.

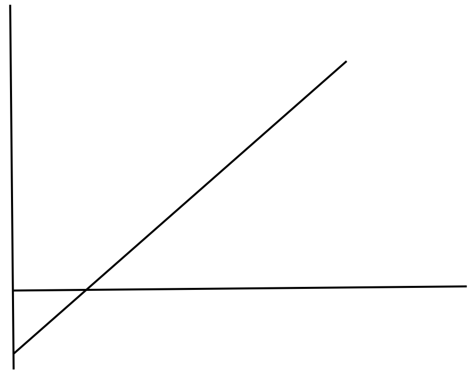
pH خوانده شده	حجم گلسینات (۰/۴M) اضافه شده

این عمل را ادامه دهید تا ۱۰ میلی لیتر گلسینات مصرف شود.

K_1, K_2, K_3 را با روش زیر محاسبه کنید.

$$\bar{n} = \frac{[A]_{tot} - \left(1 - \frac{K_a}{[H^+]}\right)\left(C_H + [OH^-] - [H^+]\right)}{M_{tot.Ni^{2+}}}$$

در این معادله $\bar{n}$ تعداد نسبی لیگاندهای متصل به Ni^{2+}, $[A]_{tot}$ غلظت کل گلسینات در محلول C_H غلظت نیتریک اسید در محلول , $[OH^-]$ حاصل از تفکیک آب از رابطه $[H^+][OH^-]=10^{-14}$
محاسبه نمودار $\bar{n}$ را بر حسب $\text{Log}\left[A^-\right]$ رسم کنید.



با استفاده از نمودار فوق K_1, K_2, K_3 محاسبه می شود $K_1 = \frac{1}{[A^-]}$ چون شرط $[NiA^+]=[Ni^{2+}]$ این است که تعداد یگاند به یون فلز یک دوم باشد یعنی $\bar{n} = \frac{1}{2}$ مقدار $[A^-]$ به ازای $\bar{n} = \frac{1}{2}$ از نمودار بدست می آید و K_1 محاسبه می شود برای K_2, K_3 هم مقایر $[A^-]$ بازارء ۱/۵ $\bar{n}$= و ۲/۵ = $\bar{n}$ از نمودار بدست می آید.

$$K_n = \left[\frac{1}{[A^-]}\right]_{\bar{n}=n-\frac{1}{2}}$$

nعدد صحیح مثبت است

پرسش ها

۱- کلیه ایزومرهای فایی و نوری سه کمپلکس $[Ni(gly)_3]^+, [Ni(gly)_2], [Ni(gly)_3]^-$ را رسم کنید.

۲- در این آزمایش پتاسیم نیترات به چه منظور استاده میشود؟

۳- علت اینکه $K_1 \succ K_2 \succ k_3$ است را بیان کنید.

نمونه محاسبات مربوط به آزمایش

تعیین PK_a گلین

غلظت اولیه گلسین(غلظت آن در محلول داخل بشر) N_1 =

حجم اولیه گلسین =

V_1

غلظت سود =

N_2

حجم سود اضـافه شـده بـه بشـر =

V_2

$[HA]=\frac{N_1V_1-N_2V_2}{V_1+V_2}$ غلظت گلسین پس از اضافه کرد^{cc} V_2 سود N_2

$[A^-]=\frac{N_2V_2}{N_1+V_2}$ غلظت A تولید شده پس از اضافه کردن د^{cc} V_2 سودN_2

$$PK_a = PH + LOG\frac{[HA]}{[A]} = PH + LOG\frac{N_1V_1-N_2V_2}{V_1+V_2}$$

نقطه اکی و الان نقطه ای است که مقدار $0 < LOG\frac{[HA]}{[A^-]}$ شود.

حال نقاط واقع در ۲۰ تا ۸۰ ذر صد نقطه اکی والان را در نظر بگیرید و هر نقطه را بدست آوریـد. میانگین آنها را محاسبه و گزارش کنید.

محاسبه k_1, k_2, k_3

نمودار محاسبات برای نقطه ای که ۱ میلی لیتر گلسینات مصر شده PH=2.23 می باشد.

$$[A^-]_{tot} = [A^-] + C_H$$

C_H غلظت نیتریک اسید در هر لحظه چنین محاسبه میشود

C_H × حجم کل محلول داخل بشر =غلظت اولیه×حجم اولیه اسید

۱۰× ۰/۱=(۱+۲۰۰)× $C_H \rightarrow C_H$ = ۴/۹۸×10^{-3}

$[A^-]$ غلظت گلیسینات در هر لحظه:

×$[A^-]$حجم کل محلول داخ =حجم اضافه شده از بورت × غلطت گلیسینات

۰/۴×۱ = (۱+۲۰۰) × $[A^-] \rightarrow [A^-]$ = ۱/۹۹×10^{-3}

$[A^-]_{TOT}$ = ۱/۹۹ × 10^{-3} = ۴/۹۸ = 10^{-3}= ۶/۹۷ × 10^{-3}

محاسبه $[H^+]$

$$[H^+] = ۱۰^{-pH} = 10^{-2/23} = ۵/۸۹ \times 10^{-3}$$

محاسبه $[OH^+]$

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14} \qquad [OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-PH}} = \frac{10^{-14}}{10^{-2.23}} = 1/70 \times 10^{-12}$$

محاسبه غلظت کل نیکل M_{tot}

M_{tot} × حجم کل محلول = ۱۰۰۰ × ۰/۰۰۱

$0.001*1000=(200+1)*M_{tot}$ $\qquad$ $M_{tot}=1/201$

$\tilde{n}= [A^-]_{tot}- (1+K_a/[H^+])(C_H+[OH^-]-[H^+]) / M_{tot}$

$\tilde{n}=6.97*10^{-3} – (1+ K_a /5.89*10^{-3})(4.98*10^{-3}+1.70*10^{-1}-5.89*10^{-3})$

/1/201⇨ $\tilde{n}=1.58$

حالت نمودار ñ را بر حسب $\log[A^-]$ رسم کنید و مقادیر $\log[A^-]$ را در نقاطی که برابـر ۱٫۵و۰٫۵ و۲٫۵ است به دست آوررید و را محاسبه کنید تا k_3,k_2,k_1 به ترتیب محاسبه شوند.

$\log[A^-]\rightarrow[A^-]\rightarrow1/[A^-]$

$\tilde{n}=1/2\leftarrow K_1 = (1 / [A^-])$

$\tilde{n}=3/2\leftarrow K_2 = (1/ [A^-])$

$\tilde{n}=5/2\leftarrow K_3 = (1/ [A^-]$

آزمایش ۹

تعیین ΔO و تشخیص انتقالات الکترونی برای کمپلکسهای آمونیاک، آکوا و اتیلن دی آمین با یون نیکل (II)با استفاده از طیف(uv-vis)

الف) تهیه کمپلکهای نیکل(II)

مواد مورد نیاز:نیکل سولفات شش آبه- آمونیاک (۱:۵υ/υ) – اتیلن دی آمین(0.4M و 0.8M) – معرف دی متیل گلی اکسیم

وسایل مورد نیاز : لوله آزمایش- اسپکتروفتومتر

روش کار:

a. محلول (0.4M)از $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ را از حل کردن نیکل سولفات آبه در آب تهیه کنید.

b . به۲ میلی از محلول(0.4M),$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, ۵ میلی لیتر از محلول آمونیاک(۱:۵) اضافه کنید.در این واکنش $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$تشکیل می شود. به تغییررنگ توجه کنید و علت را بیان کنید.

c. به۱ میلی از محلول (۰,۴ M),$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$، ۵ میلی لیتر از محلول اتیلن دی آمین (0.8M)اضافه کنید. در این واکنش$[Ni(en)_3]^{2+}$ تشکیل می شود. به تغییررنگ توجه کنید و علت را بیان کنید.

d. به۲ میلی لیتر از محلول(0.4M)،$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ ، ۵ میلی لیتر از محلول(0.4M)، اتیلن دی آمین بیافزایید. به تغییر رنگ توجه کنید و در مقایسه با آزمایش قبل علت تغییر رنگ محلول را بیان کنید.

e. به۲ میلی لیتر از محلول (0.4M)،$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, به چند قطره محلول دی متیل گلی اکسیم بیافزایید. علت تغییر رنگ را بیان کنید.

ب) تعیین ΔO

طیف الکترونی سه محصول واکنشها ی c, b, aرا در محدوده nm (۸۰۰-۲۰۰) رسم نمایید. این طیفها فقط شامل انتقالهای دوم و سوم(υ_2,υ_3) کمپلکسهای فوق می باشند. قبل از محاسبه ΔO بایدB' را محاسبه کرد. روابط زیر روش محاسبه آن را نشان می دهد.

$$B' = \beta B$$

$$(1-\beta) = h_x . K_m$$

h_x , K_m , B را از جداول (۱۵-۹)و(۲۸-۹) کتاب شیمی معدنی هیوئی استخراج کنید. با استفاده ازB' و روابط را محاسبه کنید.

$$T_{2g} \leftarrow A_{2g} \quad \upsilon_1 = 10Dq$$

$$T_{1g}(p) \leftarrow A_{2g} \quad \upsilon_2 = 7.5B' + Dq + 15Dq - 1/2(225B'^2 + 100Dq^2 - 180DqB')^{1/2}$$

$$T_{1g}(P) \leftarrow (p)A_{2g} \quad \upsilon_3 = 7.5B' + 15Dq + 1/2(225B'^2 + 180DqB')^{1/2}$$

(این روابط در شرایطی صادقند که یون فلزی در میدان هشت وجهی با آرایش الکترونی d^3 ، d^8 و یا در میدان چهاروجهی با آرایش الکترونی d^2 ، d^7 قرار داشته باشد.

$$\upsilon 3 + \upsilon 2 - \upsilon 1 = 15\ B'$$

پرسش ها:

۱- محصول واکنش های d ، e با گروه نقطه ای C2v را مشخص کنید.

۲- برای سنتز کمپلکس های Co^{3+}, Cr^{3+} در مقایسه با Ni^{2+} شرایط سخت تری لازم است، علت چیست؟

۳- برای محصول واکنش e چند انتقال الکترونی پیش بینی می کنید؟

۴- با توجه به مقادیر ΔO بدست آمده قدرت لیگاندهای H_2O, NH_3, en را با هم مقایسه کنید.

منابع جهت آزمایشگاه شیمی معدنی I , II

1. K.F.Purcell and J.C.Kotz "Iinorganic chemistry, " Saunders, Pheladelphia, 1977.

2. F.A.Cotton and G.Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry, " 5 th ed, Wiley, new York, 1988.

3. D.F.Shriver, P.W.Alkins and c.H.Langford, "Inorganic Chemistry, " 2 nd ed, Oxford university press, Oxford, 1994.

4. G.L.Miessler and D.A.Tarr, "Inorganic Chemistry, " 2 nd ed, Prentic Hall, new Jersy, 1999.

5. J.E.Huheey, "Inorganic Chemistry, " 3 nd ed, Harper, new York, 1983.

6. F.Acotton, "Chemical applications of Group Theory," 3 nd ed , Wiley, new York, 1990.

7. W.L.jolly, The synthesis and Characterization of " Inorganic Compond, " Prentic-Hall, Englewood cliffs, N.J. , 1970 .

8. R.J.Angelici, "Synthesis and technique in Inorganic Chemistry," 2 nd ed, Sounders, Philadelphia, 1990 .

9. N.N.Greenwood and A.Earnshaw, " Chemistry Of the Elements," Pergamon, Oxford, 1984.

10. Vogel, Arthur, Vogel's Text book of " Quantitative Chemical Analysis," 5 th ed, longman Scientific and Technical, 1989.

11. Harris, Danial, " Quantitative Chemical Analysis," 2 th ed, W.H.Freeman and Compony.

12. Slowinski, Masterton, "Quantitative Analysis and the Properties of ions in aqueous Solution," 2 th ed, Saunders College, Philadelphia, 1990.

13. Skoog.Douglas, 'Principles of Instrumental Analysis," 4 th ed Saunders Collego, Fortworth, 1992 .

14. Parker.Sybil, P , "Encyclopedia of Chemistry," M.C.Graw Hill, new york , 1983.

۱۵. تجزیه ی کیفی به روش نیمه میکرو " ترجمه افسر علیزاده عظیمی . انتشارات جهاد دانشگاهی . دانشگاه تربیت معلم . ۱۳۶۹

۱۶." شیمی تجربی رنگ" تالیف و ترجمه ی احمد مومن هروی ،علیرضا عظیمی نانوایی انتشارات امیر کبیر ،۱۳۶۸

۱۷."سنتز مواد معدنی" تالیف افسر علیزاده ی عظیمی ، جهاد دانشگاهی ، دانشگاه تربیت معلم . ۱۳۷۵

۱۸." کاربرد شیمیایی نظریه ی گروه"تالیف فرانک آلبرت کاتن ، ترجمه ی عباس رضوی ، مرکز نشر دانشگاهی ، دانشگاه تهران ، ۱۳۶۵

۱۹." مبانی شیمی معدنی" تالیف فرانک البرت کاتن ، ترجمه منصور عابدینی و یحیی فرهنگی و مهربان ارجمند . مرکز نشر دانشگاهی . تهران . ۱۳۶۳

۲۰." شیمی معدنی پیشرفته" تالیف فرانک آلبرت کاتن . ترجمه ی مهدی شفایی و ناصر صادقی . مرکز نشر دانشکاهی . دانشگاه تهران . ۱۳۶۵

۲۱." شیمی معدنی عملی" ترجمه ی اردشیر کامکار . انتشارات مرکز نشر دانشگاهی . ۱۳۶۵

فهرست منابع

Advanced Inorganic chemistry: cotton.
wilkinson

Inorganic chemistry: Purcell. kotz

Inorganic chemistry: Huheey

Synthesis and Technique in Inorganic chemistry: Angelici

Vogels Text book of Quantitative chemical Anaiysis : Jeffery. Bassett. Mendham. Denney.

Quantitative chemical Analysis: Harris

Qualititative analysis and the properties of ions in Aqueous solution: Slowinski. MAsterton.

Chenistry of Element: Green wod.

Instrumental analysis: Skoog

Quantitative Inorganic Analysis: Vogel.

Coneise Inorganic chemistry: J.D.Lee

Encyclopedia of chemistry: Parker