

Kemijsko - tehnološki fakultet u Splitu
Zavod za opću i anorgansku kemiju

VJEŽBE IZ ANORGANSKE KEMIJE II
UPUTE ZA RAD

Split, 2008.

SADRŽAJ

EKSPERIMENT 1. Spojevi promjenjivog koordinacijskog broja:	<u>3</u>
Kompleksi nikla	
EKSPERIMENT 2. Priprava kalijevog trioksalatoferata(III) trihidrata;	
$K_3[Fe(C_2O_4)_3] \times 3H_2O$	<u>16</u>
2.1. Određivanje sastava kompleksa $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \times 3H_2O$	<u>18</u>
EKSPERIMENT 3. Priprava kalijevog tetraperoxokromata(V); $K_3[Cr(O_2)_4]$	<u>21</u>
3.1. Određivanje sastava kompleksa $K_3[Cr(O_2)_4]$	<u>22</u>
EKSPERIMENT 4. Priprava amonijevog manganovog(II) fosfata monohidrata;	
$NH_4MnPO_4 \times H_2O$.....	<u>25</u>
EKSPERIMENT 5. Priprava željezovog(III) klorida, $FeCl_3$	<u>29</u>
EKSPERIMENT 6. Priprava kromovog(III) oksida, Cr_2O_3	<u>34</u>
EKSPERIMENT 7. Priprema i hidratacija $Co(NH_3)_5Cl^{2+}$ kompleksa	<u>39</u>

EKSPERIMENT 1: Spojevi promjenjivog koordinacijskog broja:

Kompleksi nikla

Od mnogobrojnih kompleksnih spojeva nikla navedeni su neki s različitim koordinacijskim brojevima. U principu nikal stvara dvije vrste kompleksa. Prvi su oktaedarskog tipa bez rezultantnog spina (orbitalni ili "ionski") u kojima su ligandi prvenstveno H_2O , NH_3 i različite aminske skupine (npr. $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, $\text{Ni}(\text{amin})_6^{2+}$).

Boje, energija i mehanizmi reakcija kompleksa prijelaznih elemenata

- Kompleksni ion je ion metala na koji su vezane Lewis-ove baze koordinativnim kovalentnim vezama.

Kompleks je spoj koji sadrži ili ione kompleksa okruženog ionima suprotnog naboja ili neutralne molekule.

Ligandi su Lewis-ove baze vezane na centralni metalni atom u kompleksu.

- Absorpcija vidljivog svjetla zbiva se kada je frekvencija fotona, ν , pomnožena s Plankovom konstantom, h , jednaka energetskoj razlici rascijepljenih d orbitala (Δ - energija cijepanja).

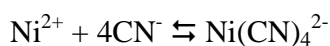
$$\Delta = h \times \nu$$

- Kompleksi koji nemaju d elektrona ili imaju 10 d elektrona ne mogu absorbirati vidljivu svjetlost, oni su bezbojni.
- Različiti kompleksi mogu pokazivati različite boje i ako imaju isti središnji atom u istom oksidacijskom stanju. Primjer je nikal kojeg ćemo promatrati.
- Boja absorbiranog svjetla ovisi o energetskoj razlici, Δ ; veći Δ absorbira se svjetlost veće energije; manji Δ absorbira se svjetlost manje energije.

- Povećanje broja čestica u otopini rezultira promjenom intenziteta boje otopine, ovisno o količini dodanih čestica.

Najveći broj kompleksnih spojeva nikla pripadaju stupnju oksidacije +2. Tu nalazimo komplekse s oktaedarskom, tetraedarskom i kvadratnom strukturom. Od njih su najstabilniji dijamagnetični kvadratni kompleksi.

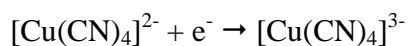
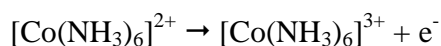
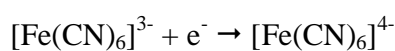
Stabilnost kompleksa očituje se konstantom ravnoteže nastajanja kompleksa, npr. za reakciju



konstanta nastajanja je oko 1×10^{30}

Općenito vrijedi da su stabilniji oni kompleksi u kojima centralni ion postiže konfiguraciju plemenitog plina.

Primjer su slijedeće reakcije primanja (Fe^{3+} i Cu^{2+}) ili otpuštanja (Co^{2+}) elektrona:

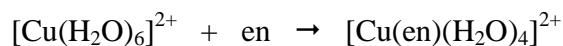


Na stabilnost kompleksnog iona utječe:

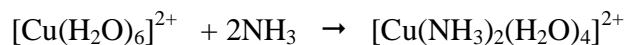
- elektrostatski faktor - što je ionski potencijal (omjer nabojnog broja i radijusa iona) veći jače je elektrostatsko privlačenje liganda
- polarizacija iona pridonosi kovalentnom karakteru veze, a time većoj stabilnosti kompleksa – moć centralnog atoma da polarizira ligand (elektron akceptorska moć) raste s gustoćom njegovog naboja. Presudno je zasjenjenje jezgre, zasjenjenje je to veće što su elektroni energetski bogatiji, pa povećani broj elektrona u e_g orbitalama smanjuje stabilnost oktaedarskih kompleksa. Sklonost liganda polarizaciji je to manja što je elektronegativnost njegovog donorskog atoma veća $\text{O} < \text{N} < \text{S} < \text{P} < \text{Se}$
- energija stabiliziranja orbitale – oslobađa se kada se povećava broj elektrona u t_{2g} orbitali oktaedarskih kompleksa uslijed povećanja Δ_o (visokospinski prelazi u niskospinski)

- kelatni efekt - stabilnost kompleksa znatno raste koordiniranjem s polidentatnim ligandima, tj. nastajanjem kelatnih kompleksa – tzv. kelatni efekt. Stabilnost kelatnog kompleksa uzrokovana je:
 - prstenastom strukturom iz koje su istisnute molekule otapala (vode)
 - postojanjem veze s centralnim atomom i ako biva istisnut molekulom otapala (vode) s jednog koordinacijskog mjesta
 - potpunijom desolvatacijom (dehidratacijom) jer jedan jedini ligand istisne više molekula otapala (vode) čime raste broj čestica sustava, odnosno raste entropija sustava

Velika je i važna razlika u entropiji jednih i drugih kompleksa. Kelatni kompleksi rezultiraju povećanjem neovisnih molekula u otopini, što kod nekelatnih nije slučaj. Entropija kelatnih spojeva je pozitivnija što se može vidjeti iz reakcija:



$$\log K_1 = 10.6 \qquad \Delta_r H^\ominus = -54 \text{ kJmol}^{-1} \qquad \Delta_r S = +23 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$



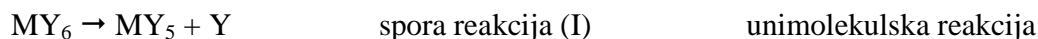
$$\log K_1 = 7.7 \qquad \Delta_r H^\ominus = -46 \text{ kJmol}^{-1} \qquad \Delta_r S = -8.4 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Međutim reaktivnost kompleksnog spoja, tj. brzina zamjene njegovih liganada s drugim ligandima ne mora biti uvjetovana većom ili manjom stabilnošću kompleksnog spoja. Reaktivnost i stabilnost vezani su za dva različita fenomena.

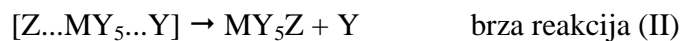
Stabilnost ovisi o razlici u energiji između reaktanata (centralnog metalnog iona i liganada) i produkta (kompleksa), dok reaktivnost (brzina zamjene liganada kompleksa s drugim ligandima) ovisi o energiji aktivacije, tj. energiji nastajanja aktiviranog kompleksa. Zato komplekse prema reaktivnosti dijelimo na inertne i labilne (reaktivne), a u njihovoj reaktivnosti elektronska struktura kompleksa ima znatnu važnost.

Postoje dva osnovna mehanizma reakcije izmjene (supstitucije) liganada

mehanizam disocijacije (S_{N1}):



mehanizam supstitucije (S_{N2}):



U prvom mehanizmu, S_{N1} , glavni faktor je kidanje veze između metala i liganda, dok je u drugom glavni faktor stvaranje dodatne veze između metalnog iona i liganda. U slučaju S_{N2} mehanizma ligand Z se može ugurati u koordinacijsku sferu samo ako metal ima slobodnu orbitalu dovoljno niske energije da primi elektrone koji daje Z. Kod S_{N1} mehanizma u prijelaznom stanju mora nastati penta-koordinirani aktivirani kompleks, tj. oktaedarska simetrija prelazi u simetriju kvadratne piramide.

SPEKTROMETRIJSKI NIZ

Slika prikazuje vidljivi spektar elektromagnetskog zračenja. Ono na što se obično misli kada se kaže "svjetlo" jest bijelo svjetlo. Ono što se obično percipira kao bijelo svjetlo nije homogeno – to je mješavina svih valnih dužina vidljivog spektra od 400 nm do 700 nm u približno jednakim omjerima. Padne li takvo svjetlo na komad bijela papira, on će reflektirati sve valne dužine, pa će i svjetlo što se od njega reflektiralo izgledati bijelo. Ako neki predmet apsorbira sve valne dužine, a ni jednu ne reflektira, izgledati će crn. Apsorbira li neki predmet sve valne dužine, osim one koja predstavlja osjet crvene boje, te samo nju reflektira, takav će predmet izazvati u čovjekovim osjetilima osjet crvenog. Koje će valne dužine svjetla biti apsorbirane a koje reflektirane ovisi o molekularnoj strukturi materijala na koje svjetlo pada. Klasični spektar razlikuje sedam boja: crvenu, narančastu, žutu, zelenu, plavozelenu, plavu i ljubičastu. Broj boja i njihovih nijansi u prirodi je neizmjeran, budući da veoma mala promjena valne dužine stvara novu i drukčiju boju.

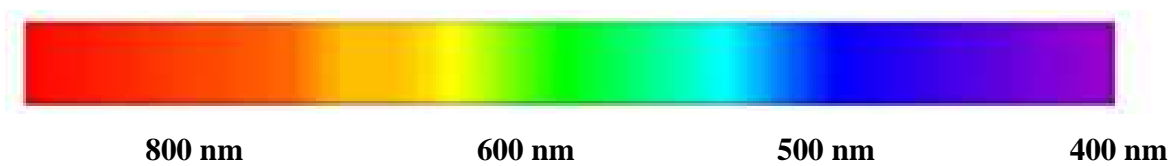
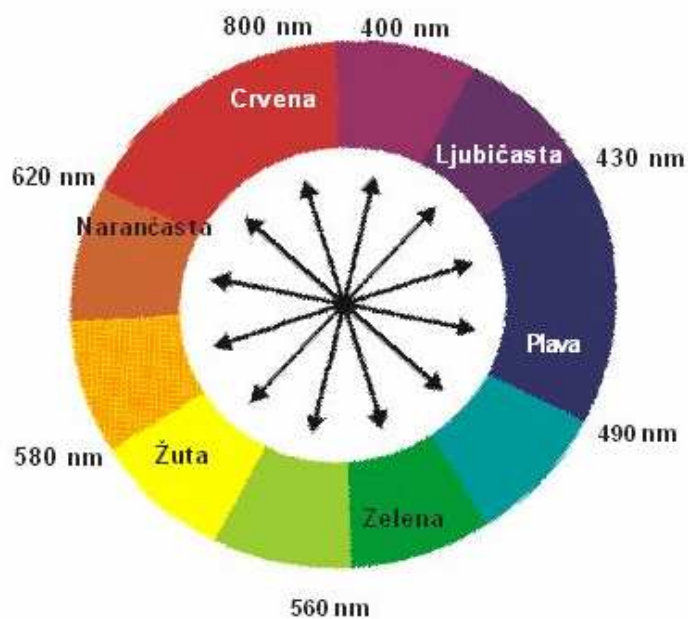


ligandi
slabog
polja

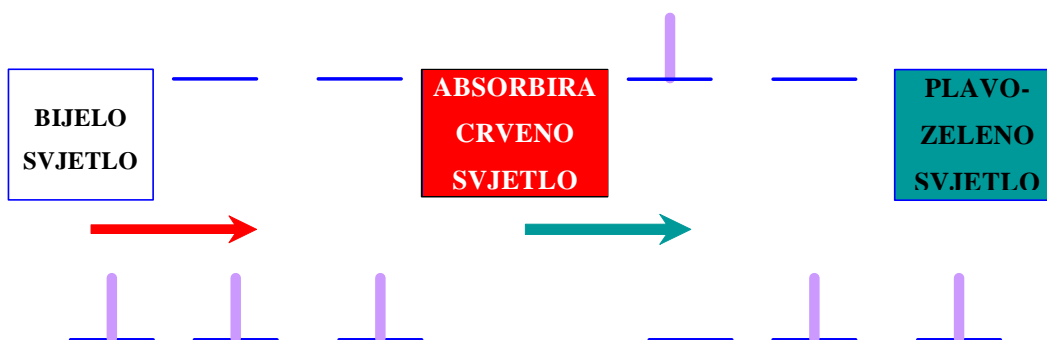


ligandi
jakog
polja

VALNA DULJINA APSORBIRANOG SVIJETLA U NM		PRIMIJEĆENA BOJA
400 (ljubičasta)	⇒	žuto zelena
450 (plava)	⇒	narančasto žuta
490 (plavo zelena)	⇒	crvena
570 (žuto zelena)	⇒	purpurna crvena
580 (žuta)	⇒	tamno plava
600 (narančasta)	⇒	plava
650 (crvena)	⇒	zelena



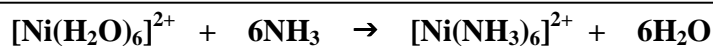
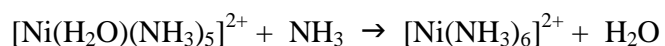
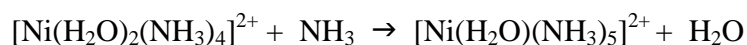
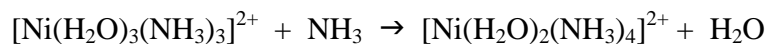
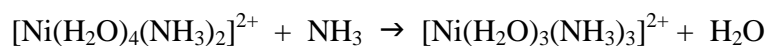
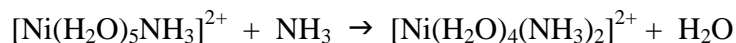
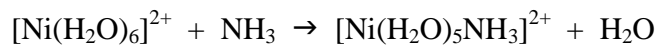
SKOK ELEKTRONA



Za komplekse prijelaznih metala, Δ odgovara energiji vidljivog svjetla. Znači energija vidljivog svjetla može biti absorbirana.

Absorpcija vidljivog svjetla raste od elektrona iz niže d - podljuske prema višoj podljusci.

Kao primjer promjene boja i absorpcije svjetla možemo uzeti nastanak heksaamin niklova(II) kationa, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ iz heksaakva niklova(II) kationa, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$:

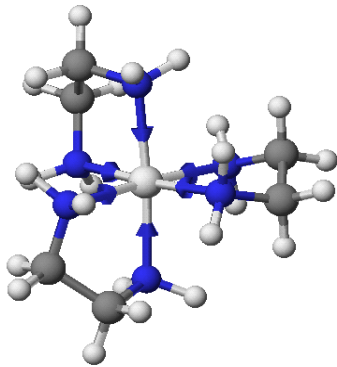


Druga vrsta sastoji se od tetrakovalentnih kubičnih kompleksa s ligandima kao što su CN^- , dioksimi i njihovi derivati. Imaju boje od crvene do žute što pokazuje da su im spektralne linije u dugovalnom dijelu spektra.

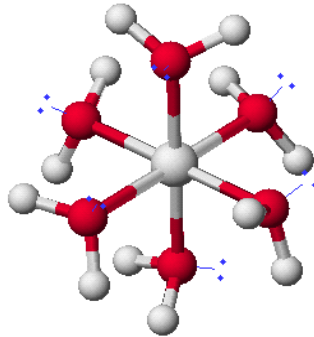
Navodimo neke od niklovih kompleksa:

- tetrakloronikolat(II) anion ($[\text{NiCl}_4]^{2-}$), Internacionalni naziv Niccolum
- tetracijanonikolat(II) anion ($[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$)
- niklov tetrakarbonil ($\text{Ni}(\text{CO})_4$), tetrakarbonilnikal(O))
- bis(dimetil gliksimato) niklov(II) kation koji se koristi kao reagens za analitičko određivanje nikla
- heksaakvaniklov(II) kation ($[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$)...

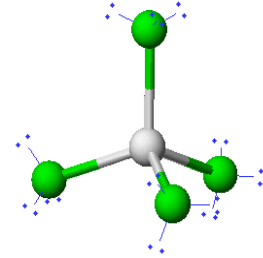
STRUKTURE NIKLOVIH KOMPLEKSA



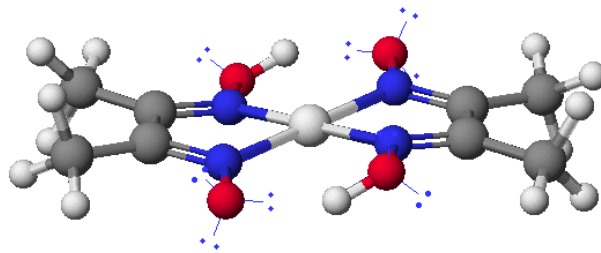
triethylendiaminniklov(II)
kation, $\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$



heksaakvaniklov(II) ion
 $([\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+})$,

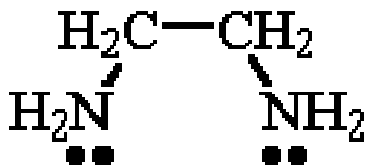


tetrakloronikolat(II) ion
 $([\text{NiCl}_4]^{2-})$,

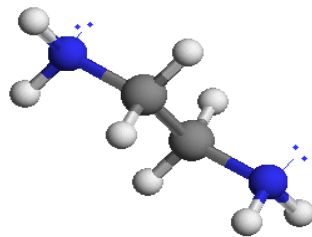


bis(dimetilglioksimato) niklov(II) kation

Kompleksi nikla s etilendiaminom



Etilendiamin



● Ugljik ● Dušik ● Vodik

Bidentatni ili dvozubni ligandi (ili **kelatni ligandi** (chelate, kliješta, škare gr.)) imaju dva donorska atoma s nepodijeljenim elektronskim parovima koji se mogu vezati s dvije koordinacijske veze na centralni atom. To su pretežno organski ligandi. Stabilnost takvih kompleksa je veća od stabilnosti nekelatnih kompleksa.

Primjer bidentatnog liganda je etilendiamin. Jedna molekula etilendiamina formira dvije veze s metalnim ionom. Tako se na centralni atom s koordinacijskim brojem 4 vežu dvije molekule etilendiamina, a na onaj s koordinacijskim brojem 6 tri molekule.

Prvi dio eksperimenta

Pribor i kemikalije:

- 100 cm³ otopine niklova sulfata 1 mol/dm³
- četiri čaše od 400 cm³
- 30 cm³ otopine etilenediamina, (W = 25%)
- tri menzure od 20 cm³
- kapaljka
- stakleni štapić

Napomena: *Etilenediamin je korozivna, otrovna i zapaljiva tekućina. Prilikom rada koristiti zaštitne naočale i rukavice. Raditi u digestoru.*

Postupak:

U četiri čaše od 400 cm³ uliti po 20 cm³ otopine niklova sulfata i nadopuniti do 300 cm³ vodom. Čaša 1 sadrži zelenu otopinu heksaakvaniklovog(II) kationa, [Ni(H₂O)₆]²⁺.

U drugu čašu sa niklom, dodati uz miješanje kap po kap 5 cm³ 25% - tne otopine etilendiamina.

U treću čašu sa niklom, dodati uz miješanje kap po kap 10 cm³ 25% - tne otopine etilendiamina.

U četvrtu čašu sa niklom, dodati uz miješanje kap po kap 20 cm³ 25% - tne otopine etilendiamina.

Usporediti boje.

Prva čaša - zelena boja - osnovna otopina - $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Source: L. R. Summerlin, C. L. Borgford, and J. B. Ealy, 1987, *Chemical Demonstrations: A Source Book for Teachers*, vol. 2, pp 73-74. Notes: Used in C106.

U drugom dijelu eksperimenta pratit će te na računalu kratki film o nastajanju nekih niklovihi kompleksa.

(**Cyber Chem** UCLA Maha Ashour-Abdala - Raymond Chang; A Multimedia program for General Chemistry; WBC McGraw - Hill)

Te iste komplekse će te prirediti i sami. U male čaše će te staviti po 30 ml otopine niklova(II) sulfata, 1mol/dm^3 i dodavati redom u drugu amonijak, u treću dimetilglioksim i u četvrtu etilendiamin kap po kap do konačne promjene boje kao što je prikazano na filmu. Prvu čašu ostaviti kao referentnu.

Uzorak - formula spoja	Boja	Apsorbirana boja
1. čaša		
2. čaša		
3. čaša		
4. čaša		
5. čaša (KCN)		

U trećem dijelu eksperimenta dobivenim uzorcima ćemo odrediti apsorbanciju pomoću spektrofotometra. Malu količinu uzorka prebacimo u odgovarajuće kivete spektrofotometra. Paziti da nam kivete budu suhe i bez mjehurića. Mjerenjem ovisnosti apsorbancije i valne duljine dolazi se do zaključaka koju boju je apsorbirao uzorak. Ako pratimo promjenu valne duljine u vidljivom dijelu spektra (od 400 nm do 800 nm) doći ćemo do rezultata pri kojoj valnoj nam je maksimalna apsorbancija uzorka. Na osnovu rezultata izvest ćemo zaključak o ovisnosti apsorbancije i rezultirajuće boje uzoraka.

Beerov zakon daje funkcijski odnos između veličine mjerene apsorpcijskom metodom (A) i veličine koja se određuje, koncentracije (c). Posljedica međudjelovanja fotona i čestica koje apsorbiraju jest smanjenje snage snopa s P_0 na P . Beerov zakon može se prikazati kao

$$A = \log (P_0/P) = abc$$

gdje je a konstanta proporcionalnosti (apsorpcijski koeficijent), a b duljina puta zračenja kroz uzorak (promjer kivete u spektrofotometru). Naziva se još i Beer-Lambertov zakon.

Uzorak - formula spoja	Boja	Izmjerena maksimalna apsorbancija, A	Valna duljina svjetlosti pri maksimalnoj apsorbanciji, λ, nm

Naznačite u tablici o kojoj vrsti kompleksa se radi - tetraedarski ili oktaedarski (t - tetraedarski; o - oktaedarski .

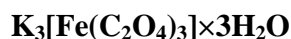
Pitanja:

1. Napisati reakcije izmjene liganada za prvi dio eksperimenta.
2. Kao što je dat primjer prostornog razmještaja liganada vode u heksaakvaniklovom(II) kationu, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, nacrtajte analogne strukture za ostala tri iona.
3. Napisati reakcije izmjene liganada, za drugi dio eksperimenta, uz pretpostavku da je izmjena liganada potpuna i zabilježiti promjenu boje. Zaključite koju boju je pri tome otopina absorbirala.
4. Objasnite kako je moguće da su kvadratni kompleksi Ni(II) dijamagnetični, dok su tetraedarski i oktaedarski Ni(II) kompleksi paramagnetični.
5. U slučaju vaše reakcije supstitucije molekula vode molekulama etilendiamina za prvi dio eksperimenta odgovorite po kojem se mehanizmu ona odvija? Obrazložite svoj odgovor!
6. Za dobivene kompleksne ione prvog dijela eksperimenta na osnovu promjene boje odgovorite da li dolazi do smanjivanja ili povećanja Δ_o ? Obrazložite svoj odgovor!
7. Za dobivene kompleksne ione trećeg dijela eksperimenta na osnovu promjene boje odgovorite da li dolazi do smanjivanja ili povećanja Δ_o , odnosno do smanjivanja ili povećanja Δ_t ? Obrazložite svoj odgovor!
8. Nacrtajte dijagram energetske nivoa molekulskih orbitala nastalih kompleksnih iona za prvi dio eksperimenta. Radi li se o visokospinskim ili niskospinskim kompleksima?

LITERATURA:

1. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, I i II dio, Školska knjiga, Zagreb, 1995.

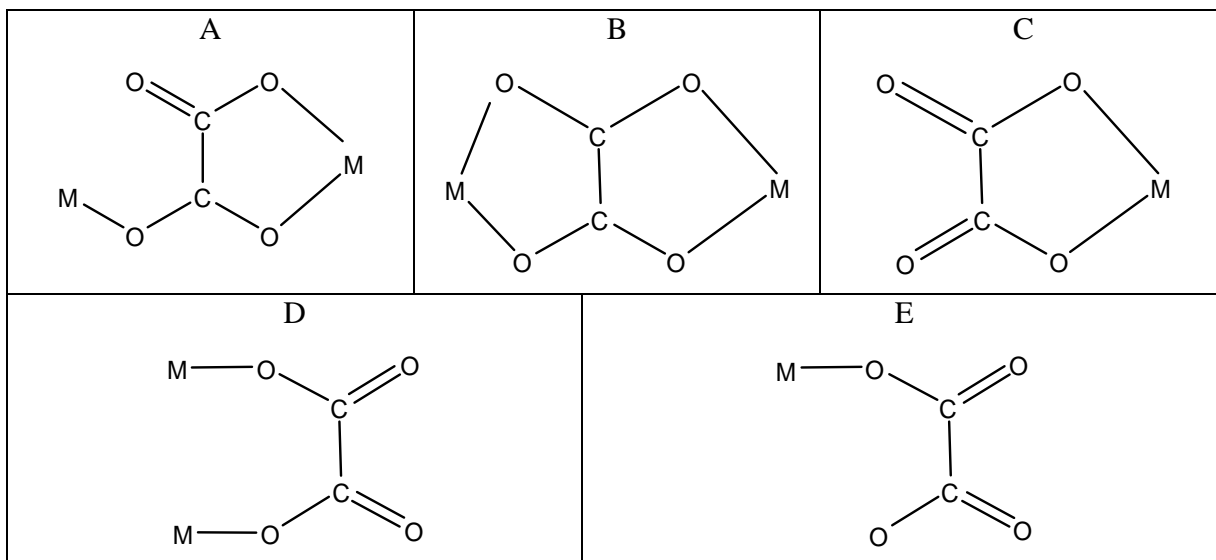
EKSPERIMENT 2. Priprava kalijevog trioksalatoferata(III) trihidrata;



Koordinacijski broj atoma željeza u njegovim kompleksima kreće se od 4 do 8 (dodekaedar). Najveći broj kompleksa su oni u kojima je koordinacijski broj atoma željeza 6 (oktaedarski kompleksi).

Tetraedarski kompleksi željeza(II) vrlo su rijetki i ograničeni su na tetrafluoroferat(II); FeF_4^{2-} i tetrakloroferat(II) ione; FeCl_4^{2-} . Oktaedarski kompleksi željeza(II) su mnogo poznatiji. Halogeno kompleksi željeza(III) ograničeni su na fluor, klor i brom, dok jodidni kompleksi Fe^{3+} iona nisu poznati, a stabilnost tih kompleksa opada s porastom rednog broja halogenog elementa. Poznati su tetraedarski halogeno kompleksi (FeF_4^-), ali je ipak za halogeno komplekse željeza(III) mnogo značajnija oktaedarska prostorna struktura kakvu nalazimo kod iona FeF_6^{3-} i FeCl_6^{3-} i njihovih derivata. Od niskospinskih kompleksa željeza(III) najznačajniji su cijano kompleksi i njihovi derivati.

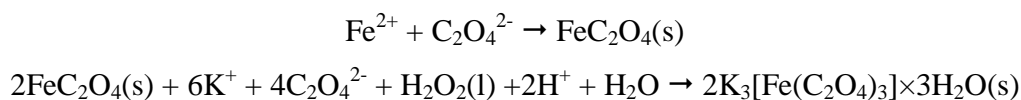
Oksalat; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ je bidentatni ligand koji se kao ligand veže na različite načine. $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ slabo cijepa ligandno polje ($p > \Lambda_0$).



Kristali kalijevog trioksalatoferata(III) trihidrata su zelene boje, nestabilani su na zraku. Potrebno ih je sušiti u mraku jer na svjetlu dolazi do kemijske reakcije u kojoj se oksalatni ion oksidira do ugljikovog(IV) oksida, a željezov(III) ion se reducira do željezovog(II) iona. Amonijev željezov(II) sulfat heksahidrat; $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ili Mohrova sol nastaje

kristalizacijom iz vodenih otopina koje sadrže točno određene količine amonijeva sulfata i željezova(II) sulfata. Ta je sol na zraku znatno stabilnija od $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$.

REAKCIJE EKSPERIMENTA



PRIBOR:

čaše (100 cm³, 250 cm³)

menzura

Büchnerov lijevak

termometar

boca za odsisavanje

stakleni štapić

KEMIKALIJE:

amonijev željezov(II) sulfat; $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$

otopina sumporne kiseline koncentracije 2 mol/dm³; H_2SO_4

otopina oksalne kiseline dihidrata ($w = 10\%$); $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$

kalijev oksalat monohidrat; $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$

etanol; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

aceton; $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$

otopina vodikovog peroksida ($w = 20\%$); H_2O_2

POSTUPAK:

Amonijev željezov(II) sulfat (2 g) se otopi uz miješanje u vrućoj vodi (7 cm³) zakiseljenoj s otopinom sumporne kiseline koncentracije 2 mol/dm³ (oko 0.35 cm³). U tu otopinu se doda otopina oksalne kiseline dihidrata ($w = 10\%$, 9.8 cm³), te se reakcijska smjesa

pažljivo zagrije do vrenja. Bistra otopina iznad nastalog žutog taloga ukloni se dekantiranjem, na talog doda vruća voda (oko 7 cm³), sve se dobro izmiješa i postupak dekantiranja ponovi. Dobivenom željezovom(II) oksalatu* doda se vruća vodena otopina kalijevog oksalata monohidrata (1.3 g u 4.5 cm³). U tako dobivenu suspenziju dodaje se polako kap po kap otopina vodikovog peroksida, (w = 20 %, 4 cm³**). Smjesa se zatim zagrije do vrenja i u nju se doda otopina oksalne kiseline dihidrata (w = 10 %, 2.6 cm³) što rezultira otapanjem taloga. U tu se smjesu dodaje još kap po kap otopina oksalne kiseline dihidrata (w = 10 %, 0.7 cm³). Za vrijeme dodavanja oksalne kiseline temperatura otopine treba biti blizu vrenja. Vruća otopina se profiltrira (u svrhu uklanjanja nečistoća) i ohladi do sobne temperature. U filtrat se zatim dodaje kap po kap etanola (5 cm³), a ako ne dođe do kristalizacije otopina se zaštiti od svjetla i upari na manji volumen na vodenoj kupelji (ili ostavi u mraku pri sobnoj temperaturi nekoliko dana).***

Produkt se odfiltrira preko Büchnerovog lijevka, ispere najprije smjesom etanola i vode (1:1) i konačno acetonom. Produkt se čuva u mraku.

* Željezov(II) oksalat nije potrebno izolirati već se može ići u reakciju nakon čišćenja dekantiranjem. Mora se tek voditi računa da gubitak taloga bude što manji.

** Tijekom dodavanja vodikovog peroksida temperaturu smjese treba održavati do 40°C.

***Ako se dobiju veliki kristali ili smatrate kako iskorištenje neće biti zadovoljavajuće može se napraviti prekristalizacija, na način da se smjesa zagrije dok se talog ne otopi, a zatim hlađenjem kristalizira.

Dobiveni produkt se izvaže, izračuna iskorištenje, te preda u posudici za vaganje s propisanim podacima. **Produkt se predaje tek nakon što je kemijski identificiran.**

2.1. Određivanje sastava kompleksa $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \times 3H_2O$

SADRŽAJ OKSALATA

PRIBOR:

Erlenmeyerova tikvica (250 cm³)

menzure (10 cm³ i 50 cm³)

lijevak

termometar

posudica za vaganje

KEMIKALIJE:

otopina sumporne kiseline koncentracije 2 mol/dm^3 ; H_2SO_4

standardizirana otopina kalijevog permanganata koncentracije 0.02 mol/dm^3 , KMnO_4

POSTUPAK:

Na analitičkoj vagi odvaži se uzorak kompleksa (oko 0.2 g) u Erlenmeyerovu tikvicu i k tome doda otopina sumporne kiseline koncentracije 2 mol/dm^3 (25 cm^3). Dobivena otopina se zagrije do $60 \text{ }^\circ\text{C}$ i titrira standardiziranom otopinom kalijevog permanganata koncentracije 0.02 mol/dm^3 .

Na osnovi dobivenih podataka izračuna se sadržaj oksalata u uzorku kompleksa.

SADRŽAJ ŽELJEZA

PRIBOR:

Erlenmeyerova tikvica (250 cm^3)

lijevak

KEMIKALIJE:

otopina sumporne kiseline koncentracije 2 mol/dm^3 ; H_2SO_4

standardizirana otopina kalijevog permanganata konc. 0.02 mol/dm^3 ; KMnO_4

elementarni cink (prah), Zn.

POSTUPAK:

Oprez! Raditi u digestoru i voditi računa da nema plamena ili električne iskre u blizini! Otopinu zagrijavati u vodenoj kupelji!

U otopinu preostalu nakon određivanja oksalata, a koja sadrži ione željeza(III) doda se cink u prahu (2 g) i smjesa zagrijava na temperaturi vrenja oko 25 minuta. Otopina se potom

profiltrira i preostali cink na filter papiru dobro ispere s otopinom sumpornom kiselinom koncentracije 2 mol/dm^3 . Filtrat se titrira standardiziranom otopinom kalijevog permanganata koncentracije 0.02 mol/dm^3 do pojave ljubičaste boje.

Na osnovi dobivenih podataka izračuna se sadržaj željeza u uzorku kompleksa.

PITANJA:

1. Zašto se kompleks mora sušiti u mraku? Što nastaje ukoliko se kompleks izloži utjecaju svjetla?
2. Napišite jednadžbe reakcija do kojih dolazi pri određivanju sadržaja oksalata i željeza.
3. Na koji način (navedeno u tekstu) je oksalat; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ vezan na centralni metalni ion? Nacrtajte strukturnu formulu kompleksnog aniona spoja $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \times 3\text{H}_2\text{O}$ i navedite kakva su njegova magnetska svojstva.
4. Kako bi pripremili kompleks iz FeC_2O_4 .
5. Zašto se dodaje etanol na kraju reakcije?
6. Što je Mohrova sol i kako bi ju priredili u laboratoriju?
7. Dali će halogeno kompleksi Fe(III) biti paramagnetični ili dijamagnetični, visokospinski ili niskospinski?
8. Zašto nisu poznati jodidni kompleksi Fe^{3+} iona?

LITERATURA:

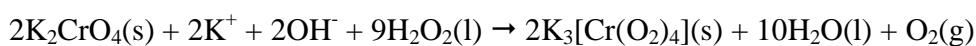
2. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, I i II dio, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
3. W. G. Palmer, *Experimental Inorganic Chemistry*, Cambridge University Press, London, 1954, str. 519.
4. G. Marr and B. W. Rockett, *Practical Inorganic Chemistry*, Van Nostrand Reinhold Company, London, 1972, str. 261.
5. N. H. Furman, *Standard Methods of Chemical Analysis*, D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, New Jersey, Toronto, London, New York, 1962, str. 264.

EKSPERIMENT 3. Priprava kalijevog tetraperoxokromata(V); $K_3[Cr(O_2)_4]$

Krom se dobiva iz minerala kromita, $FeCr_2O_4$, koji je kompleksni oksid $FeO \times Cr_2O_3$ sa strukturom spinela. Od spojeva kroma najvažniji su spojevi u kojima krom ima stupanj oksidacije +2, +3 i +6. Spojevi kroma stupnja oksidacije +5 su rjetki i osim malog broja kompleksnih spojeva, ograničeni su na kromov pentafluorid, CrF_5 . To je krutina koja s vodom odmah hidrolizira u kromove(III) i kromove(VI) spojeve.

Jedan primjer spoja Cr(V) je i crvenosmeđi, K_3CrO_8 kojeg priređujemo reakcijom kalijevog kromata i vodikovog peroksida u lužnatoj otopini. K_3CrO_8 sadrži tetraperoxo kompleksni anion $[Cr(O_2)_4]^{3-}$. Krom je u kompleksu dodekaedarski koordiniran, odnosno ima koordinacijski broj 8. Ligand je peroksidni anion. To je anionski didentatni ligand što znači da se na centralni atom veže preko dva donorna atoma i tako ostvaruje dvije koordinacijske veze.

REAKCIJA EKSPERIMENTA



PRIBOR:

Erlenmeyerova tikvica (100 cm³)

menzura

ledena kupelj

čaša (100 cm³)

stakleni štapić

boca za odsisavanje

Büchnerov lijevak

satno staklo

KEMIKALIJE:

otopina vodikovog peroksida ($w = 30\%$) ; H_2O_2

otopina kalijevog hidroksida ($w = 25\%$) ; KOH

kalijev kromat; K_2CrO_4

etanol; C₂H₅OH

POSTUPAK:

Oprez! H₂O₂ ostavlja opekline na koži! Raditi u rukavicama!

U Erlenmeyerovu tikvicu od 100 cm³ uliju se voda (10 cm³) i otopina kalijevog hidroksida ($w = 25\%$, 10 cm³), te se doda fino smrvljeni kalijev kromat (2.5 g). Sadržaj se dobro promiješa, te mu se oprezno kap po kap dodaje otopina vodikovog peroksida ($w = 30\%$, oko 15 cm³)*. Cijelo vrijeme dodavanja potrebno je intenzivno miješati sadržaj tikvice (sadržaj mora pjeniti, odnosno reakcija mora biti burna). Tijekom dodavanja vodikovog peroksida pazi se da temperatura ne pređe 40°C. Otopina koja je u početku žuta postaje tamnosmeđa. Nakon stajanja od oko 5 sati pri sobnoj temperaturi nastaje kristalni produkt koji se odfiltrira preko Büchnerovog lijevka, ispere etanolom** i do kraja osuši na zraku.

*Ukoliko je potrebno (ako je reakcija spora) doda se još otopine vodikovog peroksida ($w = 30\%$, 10 - 15 cm³). Mora se voditi računa da se smjesa previše ne ohladi, jer može doći do usporavanja reakcije. U tom slučaju smjesu treba ostaviti da se zagrije do sobne temperature i dodati još malo peroksida. Ne prestati dodavati peroksid dok otopina ne postane tamno smeđa.

Ukoliko se na filter papiru osim tamnosmeđe supstancije opaze tragovi neizreagiranog kalijevog kromata (koji je žute boje), produkt je potrebno isprati malim volumenom hladne vode, a zatim etanolom. Dobiveni produkt se izvaže, izračuna iskorištenje, te preda u epruveti s propisanim podacima. **Produkt se preda u epruveti tek nakon što je kemijski identificiran.

3.1. Određivanje sastava kompleksa K₃[Cr(O₂)₄]

SADRŽAJ KALIJA - I metoda

PRIBOR:

odmjerna tikvica (100 cm³)

čaša (150 cm³)

pipeta (25 cm³)

porculanski filter-lončić

stakleni lijevak za filter-lončić s pripadajućim gumenim prstenom
eksikator
menzura
stakleni štapić
posudica za vaganje
kapalica

KEMIKALIJE:

otopina natrijevog tetrafenilborata ($w = 1\%$); $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$
klorovodična kiselina, koncentrirana, p.a.; HCl ,
zasićena otopina kalijevog tetrafenilborata za ispiranje; $\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$
perklorna kiselina, p.a.; HClO_4

POSTUPAK:

Priprema uzorka za određivanje

Uzorak kompleksa kalijevog tetraperoksokromata(V)* (oko 0.1 g) se odvaže u odmjernu tikvicu od 100 cm^3 , doda vode (50 cm^3) i konc. p.a. klorovodična kiselina (4 cm^3). Kad se uzorak otopi sadržaj odmjerne tikvice se nadopuni vodom do oznake. Alikvotni dio otopine (25 cm^3) se odpipetira u čašu i hladi u ledu 10 minuta.

I metoda

Nakon toga se prethodno ohlađena otopina natrijevog tetrafenilborata (25 cm^3) dodaje polagano pomoću pipete. Tijekom dodavanja reagensa otopinu s uzorkom potrebno je miješati. Otopina s talogom nastavi se hladiti još 10 minuta. Talog se odfiltrira kroz izvagani porculanski filter lončić i ispere nekoliko puta malim obrocima otopine za ispiranje. Talog se suši jedan sat u sušioniku pri 110°C , ohladi u eksikatoru i važe.

*Ovom se metodom može dovoljno točno odrediti od dva do dvadeset miligrama kalija u volumenu otopine navedenom u gornjem propisu. Ako se u uzorku očekuje veći ili manji sadržaj kalija, volumen otopine treba shodno tome podesiti. Koncentracija otopine obzirom na kiselinu mora biti oko 0.2 mol/dm^3 .

Na osnovi dobivenih podataka izračuna se sadržaj kalija u kompleksu.

II metoda

Nakon toga se perklorna kiselina (25 cm^3) dodaje polagano pomoću pipete. Tijekom dodavanja reagensa otopinu s uzorkom potrebno je miješati. Otopina s talogom nastavi se hladiti još 10 minuta. Talog se odfiltrira kroz izvagani porculanski filter lončić i ispere nekoliko puta malim obrocima otopine za ispiranje. Talog se suši jedan sat u sušioniku pri 110°C , ohladi u eksikatoru i važe.

Kalijev perklorat, KClO_4 , bezbojni ili bijeli kristali ili kristalan prah teško je topljiv u vodi, netopljiv u etanolu, točka taljenja čiste soli oko 400°C pri čemu dolazi do raspada. U prisutnosti drugih soli ili reducensa raspada se lakše i brže, u većim količinama i eksplozivno. Plamen boji blijedo ljubičasto.

Na osnovi dobivenih podataka izračuna se sadržaj kalija u kompleksu.

PITANJA:

1. Napišite elektronske konfiguracije $\text{Cr}(0)$ i $\text{Cr}(\text{V})$, te strukturnu formulu tetra-perokso-kromat(V) aniona.
2. Ako se zna da kalijev tetra-perokso-kromat(V) ima jedan nespareni elektron, koju vrijednost magnetskog momenta očekujete po "jednospinskoj" formuli?
3. Navedite najvažnija oksidacijska stanja kroma i ilustrirajte ih jednim primjerom.
4. Nacrtati strukturu kromatnog i dikromatnog iona.
5. Oksidacijsko - redukcijska svojstva dikromata obzirom na pH-otopine.
6. Kako biste priredili kromnu kiselinu?

LITERATURA:

1. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, I i II dio, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
2. F. J. Welcher, *Standard Methods of Chemical Analysis*, 6th edn., Van Nostrand Company, Princeton, New Jersey, Toronto, London, New York, 1963, str. 1400.
3. R. Scholder, F. Schwochow und H. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 363 (1968) 10

EKSPERIMENT 4. Priprava amonijevog manganovog(II) fosfata monohidrata;



Fosfati su soli fosforne kiseline. Kako se fosforna kiselina najčešće javlja u dva oblika: ortofosforna (H_3PO_4) i metafosforna ($(\text{HPO}_3)_n$), razlikujemo i dva osnovna tipa soli:

- ortofosfate
- metafosfate.

Ortofosfati se odvođe od fosforne kiseline: fosfati, PO_4^{3-} , hidrogenfosfati, HPO_4^{2-} i dihidrogenfosfati, H_2PO_4^- . Svi ti ioni, kao i sama ortofosforna kiselina kao osnovnu strukturnu građevnu jedinicu sadrže tetraedarski PO_4^{3-} ion;

Strukturu ovog iona možemo tumačiti sp^3 -hibridizacijom atoma fosfora. Fosforna kiselina i fosfati kvantitativno se mogu odrediti jednostavnom neutralizacijskom titracijom (s lužinom, tj. s kiselinom; ovisno o karakteru samih iona, koji se mogu javljati i kao ligandi u kompleksnim spojevima). Pri sobnoj temperaturi sklonost polimerizaciji fosforne kiseline je zanemariva, jer se fosfatni ioni radije vežu vodikovim vezama za molekule vode (u razrijeđenim otopinama H_3PO_4) negoli za druge fosfatne ione. Polimerizacija dolazi do izražaja u koncentriranim otopinama, pogotovo pri povišenim temperaturama. Ako, npr. ortofosfornu kiselinu zagrijemo na više od 200°C , nastaje prvo difosforna (pirofosforna) kiselina;



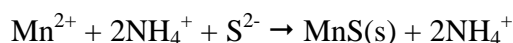
a zatim i trifosforna kiselina;



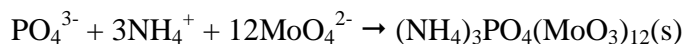
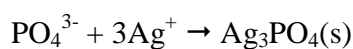
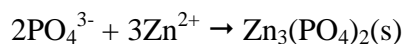
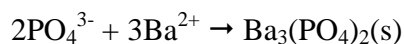
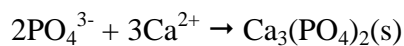
Pri još višim temperaturama nastaje viskozna masa koja hlađenjem daje metafosfornu kiselinu. Metafosfati se javljaju u nekoliko oblika; kao beskonačni lanci $[(\text{PO}_3)_n]^{n-}$, cikličke jedinice $[(\text{PO}_3)_n]^{n-}$ ($n = 3 - 10$); dok su dva rjeđa oblika polifosfati (difosfati i trifosfati) i ultrafosfati. Metafosforna kiselina daje s vodom ortofosfornu kiselinu. Soli metafosforne i ortofosforne kiseline nastaju zagrijavanjem hidrogenfosfata i dihidrogenfosfata. Hidrogenfosfati i fosfati alkalijskih metala su topljivi u vodi dok su svi dihidrogenfosfati dobro topljivi u vodi. Fosfati

imaju veliku primjenu u svakodnevnom životu. Fosfati kalcija sastojci su umjetnog gnojiva, fosfati natrija koriste se u tehnici mekšanja vode, u proizvodnji lijekova, detergenata, itd... Fosfati su također vrlo značajni sastojci biljnih i životinjskih organizama; nalazimo ih u DNA, RNA, ATP (adenozin trifosfat), enzimima,...

Sadržaj mangana u nekom kompleksu kvantitativno se može odrediti taloženjem sa $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ pri čemu nastaje talog boje puti manganovog sulfida; MnS .

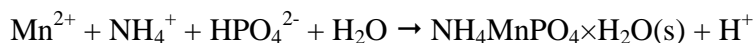
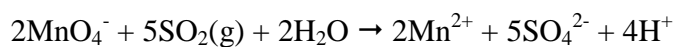
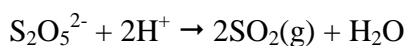


Sadržaj fosfora se određuje prevođenjem fosfora u fosfate i taloženjem sa Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} i Ag^+ ili taloženjem s amonijevim molibdatom u otopini dušične kiseline pri čemu nastaje žuti talog triamonijevog fosfatomolibdata.



žuti talog

REAKCIJE EKSPERIMENTA



PRIBOR:

Erlenmeyerova tikvica (250 cm³)
boca za odisavanje
Büchnerov lijevak
probušeni gumeni čep

KEMIKALIJE:

kalijev permanganat; KMnO₄
otopina sumporne kiseline koncentracije 2 mol/dm³; H₂SO₄
natrijev μ-okso-tetraoksodisulfit(IV); Na₂S₂O₅
amonijev klorid; NH₄Cl
amonijev hidrogenfosfat; (NH₄)₂HPO₄
amonijak, koncentrirani; NH₃

POSTUPAK:

U Erlenmeyerovoj tikvici se pomiješaju kalijev permanganat (0.88 g) i otopina sumporne kiseline koncentracije 2 mol/dm³ (7.5 cm³). Tikvica se pokrije satnim staklom i otopina lagano zagrijava 15 minuta. U dobivenu otopinu dolije se hladna voda (5 cm³), a potom u malim obrocima i uz miješanje dodaje se natrijev μ-okso-tetraoksodisulfit(IV), (1.75 g). Kada se burna reakcija stiša smjesa se lagano zagrijava do njenog obezbojenja*.

Dobivena otopina se razrijedi vodom (12 cm³), te se u nju doda amonijev klorid (1.25 g) i amonijev hidrogenfosfat (0.88 g). Reakcijska smjesa se ohladi na sobnu temperaturu, te se u nju postepeno dodaje konc. amonijak (2.5 cm³) - raditi u digestoru - pri čemu nastaje svjetloružičasti talog. Cijeli sadržaj se grije 15 minuta na vodenoj kupelji. Dobiveni produkt se odfiltrira preko Büchnerovog lijevka, ispere vrućom vodom i osuši na zraku.

* Ukoliko se otopina ne obezboji potrebno je dodati još malo Na₂S₂O₅.

Dobiveni produkt se izvaže, izračuna iskorištenje, te preda u posudici za vaganje s propisanim podacima.

PITANJA:

1. Koja je razlika između orto- i metafosfata?
2. Struktura fosfatnog iona.
3. Kako bi odredili sadržaj vode u dobivenom monohidratu?
4. Zašto se upotrebljava $S_2O_5^{2-}$ i što bi se umjesto njega moglo upotrijebiti?
5. Što je po sastavu smeđi talog koji nastaje tijekom reakcije?
6. Objasnite kako bi kemijskim putem kvantitativno odredili sadržaj mangana i fosfora u uzorku.

LITERATURA:

1. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, I i II dio, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
2. W. G. Palmer, *Experimental Inorganic Chemistry*, Cambridge University Press London, 1954, str. 477, 480.

EKSPERIMENT 5. Priprava željezovog(III) klorida, FeCl₃

U 17 skupinu spadaju elementi: fluor (F), klor (Cl), brom (Br), jod (I) i astat (At), koji imaju zajedničko ime halogeni elementi. U elementarnom stanju su halogeni elementi dvoatomne molekule, a veza između atoma je kovalentna. Na običnoj temperaturi su fluor i klor plinovi žućkaste odnosno klor žuto-zelene boje. Brom je tekućina tamno-smeđe boje. Jod je krutina sivocrne boje metalnog sjaja, dok je astat također krutina, metalnih svojstava, radioaktivan. Slabo se otapaju u vodi, bolje u alkoholu a pogotovo u kloroformu, ugljikovom tetrakloridu i ugljikovom disulfidu.

Halogeni su vrlo reaktivni elementi. Fluor je najelektronegativniji od svih elemenata, klor ide u red najreaktivnijih elemenata, brom i jod su po kemijskim svojstvima analogni kloru, samo što brom reagira manje energično od klora, a jod ne reagira tako snažno kao brom.

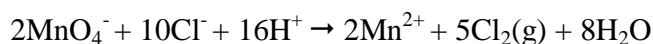
Oksidacijska svojstva halogenih elemenata opadaju redom: fluor, krom, brom, jod, te se klorom mogu izlučiti brom i jod iz otopina jodida i bromida.

Na osnovu elektrokemijske konfiguracije, odnosno položaja u periodnom sustavu, halogeni elementi prave spojeve od minimalnog stupnja oksidacije -1 do maksimalnog stupnja oksidacije +7.

Zbog izvanredne kemijske aktivnosti halogeni elementi ne nalaze se u prirodi slobodni.

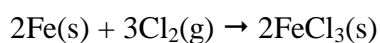
Uglavnom se dobivaju oksidacijom halogenida, odnosno spojeva u kojima im je stupanj oksidacije -1.

Klor možemo dobiti na različite načine. U laboratoriju klor dobivamo obično oksidacijom klorid iona nekim oksidacijskim sredstvom koje ima veći redoks-potencijal od klora. Takva su sredstva MnO₂, KMnO₄, K₂Cr₂O₇, CaOCl₂ (CaCl(OCl)).

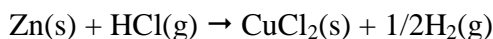


METODE PRIPRAVE BEZVODNIH HALOGENIDA

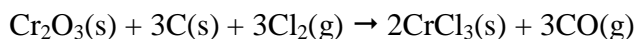
1. Direktno sintezom iz elementa:



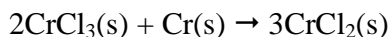
2. Reakcija s plinovitim halogenovodikom:



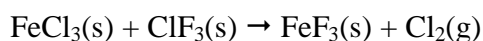
3. Iz metalnih oksida:



4. Redukcija halogenida prijelaznih elemenata:

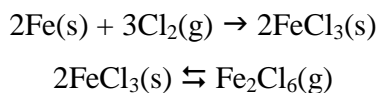


5. Reakcijom izmjene:

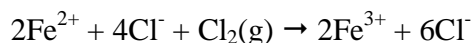


Željezo je element 8 skupine periodnog sustava. Kod željeza su poznati spojevi stupnjeva oksidacije +2, +3 i +6. Najveći broj spojeva željeza pripada stupnjevima oksidacije +2 i +3. Spojevi stupnja oksidacije +2 imaju pretežno ionski, a spojevi stupnja oksidacije +3 pretežno kovalentni karakter (manja temperatura tališta i vrelišta, itd...).

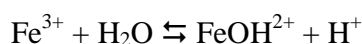
Željezov(III) klorid ili željezov triklorid, FeCl_3 možemo dobiti zagrijavanjem željeza u suhom kloru, pri čemu FeCl_3 sublimira u pare s dimernim oblikom molekule:



Određivanje relativne molekulske mase u organskim otapalima ukazuje na monomernu molekulu FeCl_3 . Može se dobiti i u obliku heksahidrata kristalizacijom iz vodene otopine koja nastaje uvođenjem klora u otopinu željezovog(II) klorida,

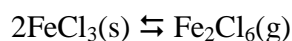
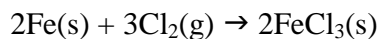


Željezov(III) klorid je vrlo topljiv u vodi, a vodena otopina reagira kiselo zbog hidrolize Fe^{3+} iona;



a boja otopine je smeđa zbog prisutnosti FeOH^{2+} iona.

REAKCIJE EKSPERIMENTA



PRIBOR:

Erlenmeyerova tikvica (300 cm³)

lijevak za dokapavanje

ispiralice

laboratorijska čaša od 250 cm³

reakcijska cijev

staklene cijevi i gumene cijevi za spajanje aparature

probušeni gumeni čepovi

porculanska ladica

epruveta

KEMIKALIJE:

kalijev permanganat, KMnO₄,

klorovodična kiselina, HCl, konc. teh.

sumporna kiselina, H₂SO₄, konc. p.a.

elementarno željezo (prah ili strugotine), Fe

otopina natrijeve lužine; w(NaOH) = 10%.

Oprez! Vježba se izvodi u digestoru! Konc. H₂SO₄ ostavlja opekline na koži!

POSTUPAK:

Aparatura se složi kao što je prikazano na slici 1. Kao generator klora služi Erlenmeyerova tikvica s lijevkom za dokapavanje. U tikvicu se stavi kalijev permanganat (oko 15 g), a u lijevak za dokapavanje koncentrirana tehnička klorovodična kiselina (50 cm³). U ispiralicu (A) se ulije koncentrirana sumporna kiselina. Između ispiralice A i reakcijske cijevi

postavi se jedna prazna ispiralica (B). U horizontalno položenu reakcijsku cijev (C) stavi se ladica s uzorkom elementarnog željeza. Na kraj reakcijske cijevi priključi se gumena cijev (D) kroz koju će se suvišak neizreagiranog klora uvoditi u čašu (E) sa toplom otopinom natrijeve lužine.



Slika 1

Prije kloriranja uzorak željeza (1 g) se u porculanskoj ladici suši u sušioniku pri 110 °C oko 15 minuta, ohladi u eksikatoru i na kraju brzo stavi u lijevi dio reakcijske cijevi (vidi sliku). Klor se pusti prolaziti kroz aparaturu oko 5 minuta bez zagrijavanja (da se istjera sav zrak iz cijevi; cijev se oboji od klora). Zatim se lagano grije dio u kojem se nalazi ladica sa željezom. Reakcija započinje ubrzo nakon početka zagrijavanja i FeCl_3 sublimira u reakcijskoj cijevi. Nastali željezov(III) klorid hladi se u laganoj struji klora. Potom se prekine protok klora, reakcijska cijev odvoji od aparature, ladica ukloni, a dobiveni produkt brzo istrese u suhu, prethodno izvaganu posudicu za vaganje i začepi gumenim čepom. Dobiveni produkt se izvaži, izračuna iskorištenje, te preda u posudici za vaganje s propisanim podacima.

PITANJA:

1. Kojim redom rastu oksidacijska svojstva halogenih elemenata?
2. Navedite najvažnije metode dobivanja bezvodnih halogenida metala. Napišite odgovarajuće jednadžbe reakcija.
3. Koji reagens znate za dokazivanje halogenida?
4. Zašto željezov(III) jodid ne nastaje zagrijavanjem smjese elementarnog željeza i joda?
5. Navedite karakteristična svojstva bezvodnog željezovog(III) klorida.
6. Objasnite i crtežom prikažite:
 - a) strukturnu formulu kristalnog FeCl_3
 - b) strukturnu formulu FeCl_3 u plinovitoj fazi i u nepolarnom otapalu
 - c) molekulsku i strukturnu formulu heksaakvaželjezovog(III) klorida

LITERATURA:

1. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, I i II dio, Školska knjiga, Zagreb, 1995
2. G. Mairand B. W. Rockett, *Practical Inorganic Chemistry*, Van Nostrand Reinhold Company, London, New York, 1972, str. 327.
3. A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4th edn., Clarendon Press, Oxford, 1975.

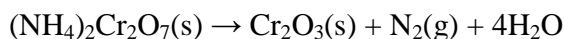
EKSPERIMENT 6. Priprava kromovog(III) oksida, Cr₂O₃

Elementarni krom je vrlo tvrd, srebreno-bijel metal plavkaste nijanse koji se može polirati do visokog sjaja. Pri standardnim uvjetima u dodiru s kisikom, zrakom ili vodenom parom krom se prevlači vrlo tankim slojem oksida koji pasivizira površinu. Iako ima negativan standardni potencijal, otporan je prema kiselinama te se ne otapa ni u dušičnoj kiselini (HNO₃), niti u zlatotopci. Sporo se otapa u hladnoj klorovodičnoj (HCl) i sumpornoj kiselini (H₂SO₄), a u vrućim puno brže. Na povišenim temperaturama reagira s brojnim nemetalima.

Krom daje spojeve s oksidacijskim brojem +2, +3 i +6 i svi su obojeni. Trovalentni krom (Cr³⁺) stvara brojne komplekse, kako u vodenoj otopini, tako i s anionima halogenih elemenata.

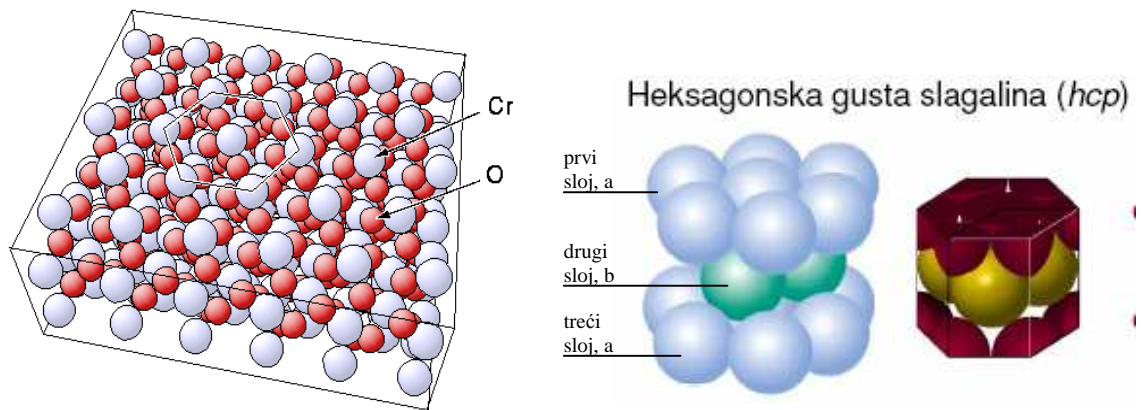
Kromovi oksidi (CrO, Cr₂O₃ i CrO₃) pokazuju prelazna svojstva s povećanjem sadržaja kisika. Prvi je ionski i alkalni, drugi je amfoteran, a treći kovalentan i kiseo.

Laboratorijski se kromov(III) oksid može dobiti zagrijavanjem amonijeva dikromata ili amonijeva μ-okso-heksaoksodikromat(VI) ^{*vidi strukturu dikromata.}



Amfotermni kromov(III) oksid je netopljiv u vodi, a pri visokim temperaturama kristali su mu crne boje i metalnog sjaja. Rastaljena stakla boji u zeleno (koristi se u staklarskoj industriji), a kao primjesa u korundu (Al₂O₃) stvara kristale mješance, poznati dragi kamen rubin. Upotrebljava se za dobivanje elementarnog kroma te za bojenje stakla i porculana. Ima strukturu korunda - gusta heksagonska slagalina kisikovih atoma u kojoj su 2/3 oktaedarskih šupljina zauzete kromom(III).

U heksagonskoj gusto slagalini (hcp - hexagonal close-packed) jedinična ćelija sastoji se od tri sloja atoma. U prvom i trećem sloju svaki atom zbijeno je okružen sa šest drugih atoma u istoj ravnini (*a*). Tri atoma u srednjem sloju smještene su u udubine između prvog i drugog sloja atoma (*b*). Struktura heksagonske guste slagaline dobiva se naizmjeničnim slaganjem *a* i *b* slojeva atoma (a-b-a-b-a-b...)



$\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/(111)$ surface : exp. 1x1 structure

Od soli trovalentnog kroma najvažniji je kalijev kromalaun, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$, veliki tamnoljubičasti kristali ili svijetlo-ljubičasti prah; njegova ljubičasta vodena otopina pri grijanju pozeleni; služi za proizvodnju drugih soli kroma, kao močilo u proizvodnji boja, za proizvodnju tkanina nepropusnih za vodu, u kožarstvu i dr. Taljenjem Cr_2O_3 s alkalijском hidroksidima nastaju meta-kromiti koji imaju strukturu spinela. Ako se Cr_2O_3 tali u prisustvu nekog oksidacijskog sredstva, npr: KNO_3 ili O_2 umjesto zelenih kromita nastaju žuti kromati.

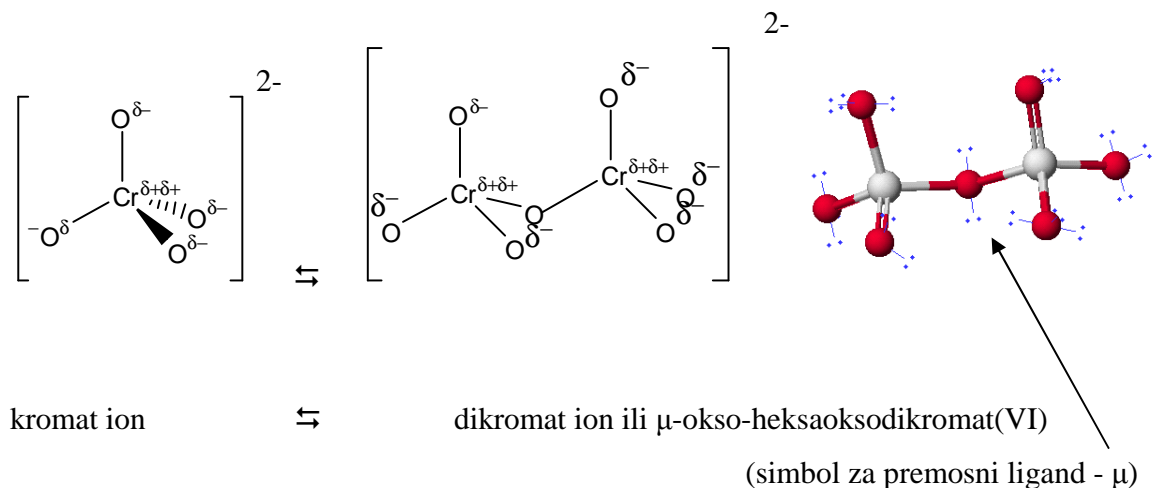
Oksid šesterovalentnog kroma, CrO_3 , kromov trioksid, anhidrid kromne kiseline, tvori tamnocrvene iglice koje navlače vlagu iz zraka i lako se tope u vodi, dajući kromnu kiselinu H_2CrO_4 , (soli kromati) ili bikromnu kiselinu $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, (soli dikromati ili bikromati); upotrebljava se kao jako oksidacijsko sredstvo. Najvažniji kromati, a ujedno i najvažnije soli kroma, jesu natrijev kromat i natrijev bikromat, $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times 2\text{H}_2\text{O}$. Natrijev kromat, žuta sol lako topljiva u vodi. Natrijev bikromat je međuprodukt pri proizvodnji kroma i njegovih spojeva.

Spojevi kroma se upotrebljavaju u proizvodnji kromnih boja, za bijeljenje ulja i masti, za impregniranje drva, konzerviranje, u kožarstvu, za baterije, za kromiranje i dr.

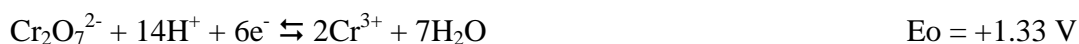
Ravnoteža kromata je sljedeća:



Ova ravnoteža zavisi od pH medija i dodatkom lužine ravnoteža se pomiče na lijevo, odnosno narančasta boja dikromata prelazi u žutu boju kromata.



Dikromat ion je u kiselim otopinama vrlo jako oksidacijsko sredstvo:



Kromat ion je u lužnatom mediju vrlo slabo oksidacijsko sredstvo:

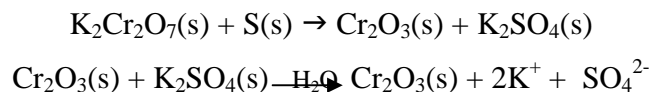


Sam metal krom nije otrovan, ali njegovi spojevi jesu. Najotrovnijima se smatraju spojevi s oksidacijskim brojem +6 (npr. kromna kiselina i alkalijski dikromati), manje otrovni su alkalijski kromati. Simptomi akutnog trovanja spojevima kroma(VI) jesu upala i bolovi u ustima i grlu, poteškoće s gutanjem, povraćanje, jaki bolovi u predjelu trbuha, stanje straha i panike, slabljenje pulsa, hladnoća ekstremiteta te žutilo kože i očiju.

Kromna kiselina (H_2CrO_4) tekućina je žutocrvene boje, a nastaje otapanjem CrO_3 u vodi. Postojana je samo u otopinama u kojima se nalazi u ravnoteži s dikromnom kiselinom ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Količina od samo 0.6 g smrtonosna je.

Krom sumporna kiselina (zasićena vodena otopina kalijeva ili natrijeva dikromata pomiješana s koncentriranom sumpornom kiselinom, obično pri sobnoj temperaturi) koristi se kao vrlo jako sredstvo za čišćenje laboratorijskog pribora, što se vidi i iz potencijala parcijalne redoks-reakcije dikromat-iona u kiselom mediju.

REAKCIJE EKSPERIMENTA



PRIBOR:

porculanski lončić

čaša (100 cm³)

menzura

boca sisaljka

Büchnerov lijevak

KEMIKALIJE:

kalijev bikromat, K₂Cr₂O₇

sumpor, S

sumporna kiselina, H₂SO₄, konc.

POSTUPAK:

Oprez! Vježba se izvodi u digestoru, jer nastaje nešto SO₂!

Smjesa fino usitnjenog kalijevog bikromata (2.5 g) i sumpora (0.5 g) stavi se u porculanski lončić, te ga se smjesti na tronog pomoću glinenog trokuta. Smjesa se zagrijava najprije na čađavom, a zatim na šuštecem plamenu.

Nakon 10 minuta nastaje zeleni kromov(III) oksid koji se ohladi i usitni pomoću staklenog štapića, te prebaci u čašu s destiliranom vodom (30 cm³). Cr₂O₃ se odfiltrira uz vakuum vodene sisaljke i ispere vodom, te suši na zraku. Dobiveni produkti se izvažu, izračunaju iskorištenja, te predaju u posudicama za vaganje s propisanim podacima.

PITANJA:

1. Navedite još neku metodu pripreve kromovog(III) oksida?
2. Skicirajte strukturu Cr_2O_3 .
3. Uravnoteženim kemijskim jednažbama prikažite amfoternost kromovog(III) oksida.
4. Nacrtajte strukturu kromatnog i dikromatnog iona.
5. Oksidacijska svojstva dikromata ovisno o pH otopine.
6. Kako biste pripremili kromnu kiselinu?

LITERATURA:

1. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, I i II dio, Školska knjiga, Zagreb, 1995
2. W. C. Fernelius, *Inorg. Synth.*, 2 (1946) 190.
3. D. Nicholls, *Complexes and First-Row Transition Elements*, ed. The MacMillan Press Ltd., 1974.
4. G. G. Schlessinger, *Inorganic Laboratory Preparations*, Chemical Publishing Company, New York, 1962, str. 8.

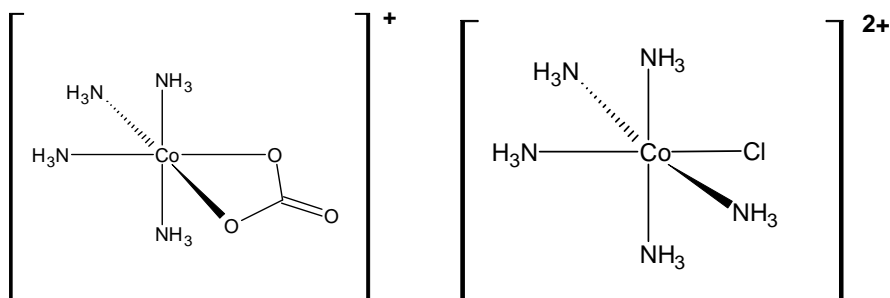
EKSPERIMENT 7. Priprema i hidratacija $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ kompleksa

U ovom eksperimentu sintetizirati ćemo kompleks metala. Prijelazni metali najčešće prave komplekse s ligandima kao što su Cl^- , Br^- , I^- , NH_3 , CN^- i NO_2^- i s bidentanim ligandima kao što su etilendiamin, oksalat i karbonat.

Kompleksi $\text{Co}(\text{III})$ i $\text{Cr}(\text{III})$ su zanimljivi, jer može doći do spore promjene liganada, za razliku od drugih iona prijelaznih metala. Npr. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ i $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ su stabilni u kiseloj vodenoj otopini za razliku od analognog kompleksa $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ koji u vodenoj otopini trenutačno prelazi u $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Na proučavanju kompleksa sa sporom izmjenom liganada temelji se moderna kemija prijelaznih metala, dok su kompleksi s brзом izmjenom liganada važni za mnoge industrijske i biološke katalize.

Brzina izmjene liganada može se objasniti teorijom ligandnog polja i teorijom molekularnih orbitala.



Kompleksi su ionske vrste: sadrže katione i anione. Važna metoda određivanja strukture ionskih vrsta je određivanje električne provodnosti njihovih otopina. Tvari čije otopine dobro provode električnu struju sadrže veliki broj iona.

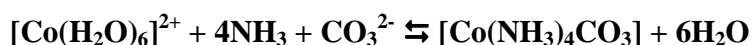
Tako će otopina $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ koncentracije 1 mol dm^{-3} uz ista uvjete imati manju provodljivost od otopine $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Mjerenjem provodljivosti otopina kompleksa može se odrediti sadrži li komponenta 2, 3, 4 ili više iona.

Mjerenja ćemo napraviti u vodenim otopinama kompleksa. Polarne organske otopine kao što su otopina nitrobenzena i acetonitrila za ionske tvari koje nisu stabilne u vodi ili reagiraju s vodom, također se mogu koristiti za mjerenja.

Jednadžba eksperimenta - Dobivanje $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$

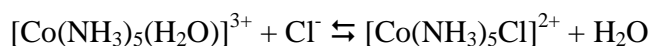
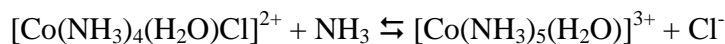
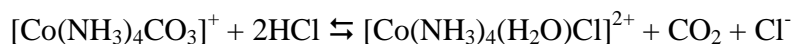


Kao izvor Co^{2+} koristimo sol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, čija 1 M otopina sadrži 1 mol kompleksnog kationa, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ i 2 mola NO_3^- . Obzirom da $\text{Co}(\text{II})$ kompleksi, kao i $\text{Ni}(\text{II})$, imaju vrlo brzu reakciju izmjene liganada, kao prvi korak reakcije možemo očekivati

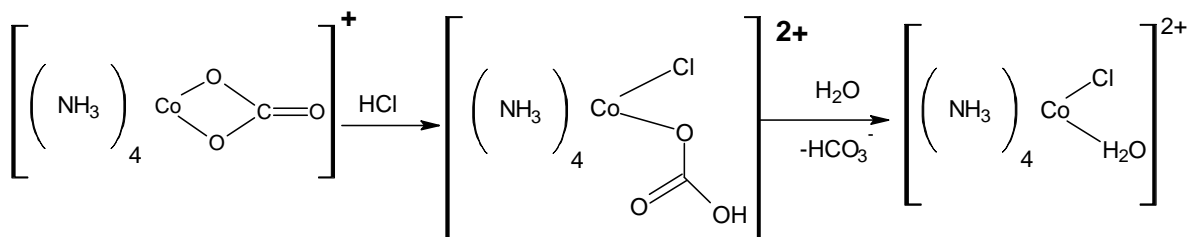


U drugom koraku će se $\text{Co}(\text{II})$ ion oksidirati do relativno nereaktivnog $\text{Co}(\text{III})$ iona, dok će se kisik iz H_2O_2 reducirati.

Priprema $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ iz karbonatnog kompleksa ide prema sljedećim reakcijama:



Prva reakcija se odvija prema sljedećem mehanizmu:



Sljedeći korak je izmjena liganada. Još uvijek se ne zna odvija li se izmjena liganada prema $\text{S}_{\text{N}1}$ ili $\text{S}_{\text{N}2}$ mehanizmu.

U dijelu B moći ćete pretpostaviti mehanizam izmjene prilikom konverzije $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ u $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$.

Električna provodnost ionske vrste

Uspoređivanjem provodnosti poznatih ionskih vrsti s provodnošću nepoznatih tvari, može se odrediti broj iona koje sadrži nepoznata tvar.

Kvantitativno mjerenje započinje mjerenjem električnog otpora. Specifični otpor, ρ , je otpor otopine u ohmima, Ω , u ćeliji koja sadrži elektrode površine 1 cm^2 , koje su međusobno udaljene 1 cm .

Recipročna vrijednost specifičnog otpora je specifična provodnost, L . Otpor, R , neke otopine u ćeliji nestandardnih dimenzija, je dobiven množenjem specifičnog otpora i faktora korekcije, k , koji ovisi o geometriji ćelije.

$$R = k \times \rho$$

Eksperimentalno se k određuje mjerenjem R za otopine čiji je ρ mjeren u ćeliji standardnih dimenzija.

Konstanta ćelije se također može odrediti pomoću jednakosti $R = k/L$ mjerenjem otpora, R , za 0.02 M otopinu KCl čija je specifična provodnost pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ $0.002768 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-2}$. Nakon što se odredi k za ćeliju korištenu u eksperimentu i izmjeri otpor, specifična provodnost za bilo koju otopinu može se preračunati.

Molarna provodnosti Λ_M je definirana provodnost 1 cm^3 otopine 1 M otopine.

Budući je specifična provodnost, L , provodnost 1 cm^3 otopine, provodnost po molu otopine može se dobiti dijeljenjem L s brojem molova prisutnih u 1 cm^3 otopine.

$$\Lambda_M = 1000 L / M$$

gdje je M - molaritet otopine.

Uspoređivanjem molarnih provodnosti otopine s molarnim provodnostima poznatih ionskih vrsta može se odrediti broj iona prisutnih u toj otopini.

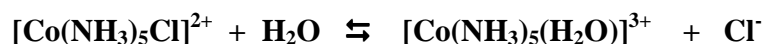
U tablici su navedene opće vrijednosti molarnih provodnosti za otopine različitih otapala s **2** (1:1), **3** (2:1), **4** (3:1) i **5** (4:1) iona elektrolita ($\sim 10^{-3}$ M) pri 25 °C.

Otapalo	Dielektrična konstanta	Tip elektrolita, Molarna provodnosti Λ_M			
		1 : 1	2 : 1	3 : 1	4 : 1
Voda	78.4	118 - 131	235 - 273	408 - 435	~ 560
Nitrometan	35.9	75 - 95	150-180	220-260	290-330
Nitrobenzen	34.8	20-30	50-60	70-82	90-100
Aceton	20.7	100-140	160-200		
Acetonitril	36.2	120-160	220-300	340-420	
N, N - dimetilforamid	36.7	65-90	130-170	200-240	
Metanol	32.6	80-115	160-220		
Etanol	24.3	35-45	70-90		

Jedinica molarne provodnosti je $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

Kinetika izmjene liganada

U drugom dijelu eksperimenta proučavati ćemo kinetiku reakcije vezanu za izmjenu Cl^- i H_2O u kiselim otopinama.



Reakcija izmjene može ići različitim mehanizmima. Prvi mehanizam je $\text{S}_{\text{N}1}$ mehanizam, u kojem brzinu reakcije izmjene određuje kidanje veze Co - Cl, jer je to spora reakcija, a zatim se slobodno mjesto brzo popuni molekulama vode. Drugi mogući mehanizam je $\text{S}_{\text{N}2}$ mehanizam, u kojem korak koji određuje brzinu kemijske reakcije izmjene je onaj koji uključuje "uguravanje" vode u koordinacijsku sferu Co(III) kompleksa, što rezultira stvaranjem prijelaznog stanja u kojem kompleks ima koordinacijski broj 7 i kratkog je života - brzo gubi Cl^- . Iako su mehanizmi jako različiti eksperimentalno je nemoguće uočiti razliku ako se reakcija odvija u vodenoj otopini. $\text{S}_{\text{N}1}$ mehanizam predviđa reakciju prvog reda.



gdje je k_1 konstanta prvog reda izražena u s^{-1} .

S_{N2} mehanizam zahtjeva reakciju drugog reda (ukupna reakcija).

$$\text{brzina reakcije } [[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}] = k_2 \times [[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}] \times [\text{H}_2\text{O}]$$

gdje je k_2 konstanta drugog reda izražena u $M^{-1} s^{-1}$.

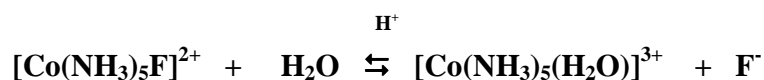
Ako je voda otapalo njezina koncentracija je u odnosu na koncentraciju $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ jako velika, a malo vode sudjeluje u reakciji, pa koncentracija vode ostaje nepromijenjena tijekom reakcije. Eksperimentalno dobivena brzina reakcije za S_{N2} mehanizam će biti jednak

$$\text{brzina reakcije} = k_{obs} \times [[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}]$$

gdje je $k_{obs} = k_2 \times [\text{H}_2\text{O}]$

Ako je voda otapalo eksperimentalno dobivena brzina reakcije za S_{N1} i S_{N2} mehanizam ima isti matematički oblik, odnosno dobije se kako se u oba slučaja radi o reakcijama prvog reda, stoga se mora naći novi način za razlikovanje mehanizama.

Treći mogući mehanizam izmjene liganada je reakcija katalizirana kiselinom u vodenoj otopini. Primjer ovog mehanizma je sljedeća reakcija:



Eksperimentalno određena brzina reakcije je:

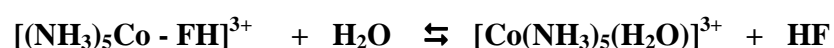
$$\text{brzina reakcije } [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}]^{2+} = k \times [[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}]^{2+}] \times [\text{H}^+]$$

H_3O^+ ion se adira na F^- ligand



$$K = \frac{[(\text{NH}_3)_5\text{CoFH}]^{3+}}{[(\text{NH}_3)_5\text{CoF}]^{2+} \times [\text{H}^+]}$$

HF je slabiji ligand od F. HF odlazi i nastaje slobodno mjesto koje brzo okupira molekula vode.



Zadnji korak određuje red reakcije.

$$\text{brzina reakcije } [[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}]^{2+}] = k_3 \times K \times [[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}]^{2+}] \times [\text{H}^+]$$

Izraz odgovara onom dobivenom eksperimentalno. Jedina razlika je što konstanta brzine reakcije dobivena eksperimentalno koja određuje ovaj mehanizam, jednaka je produktu konstante ravnoteže, K, i konstante brzine reakcije onog koraka koji određuje ovu reakciju.

$$k = k_3 \times K$$

Da bi se odredila k_3 mora se odrediti K na neki drugi način.

U ovom eksperimentu mjeriti ćete brzinu hidratacije $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ uz različite koncentracije H^+ iona i preračunati u red reakcije. Iz dobivenih podataka odrediti red reakcije, a zatim i mehanizam izmjene.

Ioni $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ i $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ imaju na 550 nm različite koeficijente ekstincije. Brzina izmjene može se odrediti praćenjem apsorbancije pri toj valnoj duljini o vremenu.

POSTUPAK

DIO A

Tetraamminkarbonatokobaltov(III) nitrat, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$

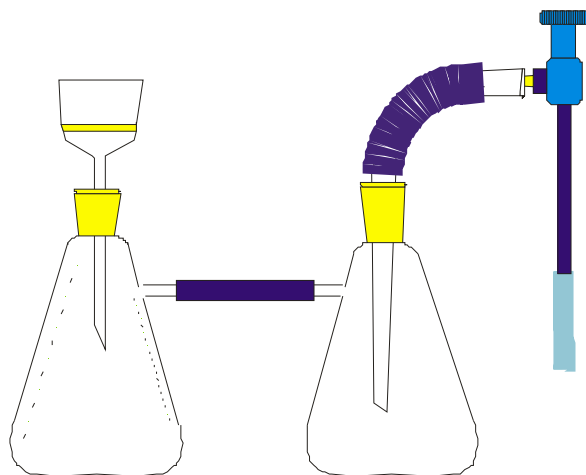
Opres: Koristiti rukavice prilikom rada s peroksidom, jer ostavlja opekline na koži. Raditi u digestoru.

U 60 cm^3 destilirane vode otopi se 20 g (0.21 mol) amonijevog karbonata, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Doda se 60 cm^3 koncentrirane otopine amonijaka. Dok reakcija traje sadržaj izliti u čašu u kojoj je u 30 cm^3 vode otopljeno 15 g (0.052 mol) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$. Zatim polako dodati 8 cm^3 otopine H_2O_2 ($w = 30 \%$). Smjesu izliti u čašu 250 cm^3 i upariti na grijaćoj ploči na volumen 90 - 100 cm^3 . Paziti da smjesa ne počne ključati. Za vrijeme zagrijavanja dodaj u malim obrocima 5 g (0.05 mol) amonijevog karbonata, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Smjesu profiltrirati vruću*. Filtrat ohladiti u ledenoj kupelji.

Izračunati iskorištenje.

Produkt prebaciti u epruvetu, zatvoriti i ostaviti za određivanje vodljivosti.

Aparatura: Filtriranje s vakuum pumpom



*Dobiveni produkt se odfiltrira preko staklenog filter lončića i pomoću vakuum - pumpe, ispere malim obrocima destilirane vode i na kraju etanolom. Dio taloga će se otopiti.

Pentaamminklorokobaltov(III) klorid, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

Otopiti 5.0 g tetraamminkarbonatokobaltovog (III) nitrata, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$, u 50.0 cm^3 vode i dodati 5 - 10 cm^3 koncentrirane klorovodične kiseline, HCl (dodajte sve dok vam se ne prestane razvijati ugljikov(IV) oksid, CO_2). Smjesu neutralizirati otopinom koncentriranog amonijaka, NH_3 , (pH smjese provjeri pomoću pH - papira).

Smjesu je otrebno lagano i pažljivo zagrijavati 20 minuta (ne smije vriti). (Formiranje $\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})^{3+}$).

Smjesu malo ohladiti i dodati 75 cm^3 koncentrirane klorovodične kiseline, HCl. Zagrijavati 20 - 30 minuta. Obratite pažnju na promjenu boje prilikom zagrijavanja. Smjesu ohladiti na sobnu temperaturu i dekantirati. Na žarko crvene nastale kristale dodati **malu količinu ledene destilirane vode i ponovno dekantirati**. Postupak ponoviti nekoliko puta. Dobiveni produkt se odfiltrira preko staklenog filtera lončića (srednje poroznosti) i pomoću vakuum - pumpe i ispere s nekoliko mililitara etanola.

Sušiti u sušioniku na $120 \text{ }^\circ\text{C}$.

Izračunati iskorištenje.

Provodnost - Tetraamminkarbonatokobaltov(III) nitrat, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ - Pentaamminklorokobaltov(III) klorid, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

Mjeriti ćemo provodnost vodenih otopina dobivenih komponenata. (Koristit ćemo destiliranu vodu kao otapalo).

Aparatura: Čelija za mjerenje provodnosti. R_1 , R_2 i R_4 su vrijednosti otpora koje se koriste u mostu provodnosti za odrediti otpor R_3 u otopini. (Atkins, P. *Physical Chemistry*, 5. izdanje., Freeman: New York, 1994, p. 835)

Prije očitavanja vrijednosti otpora potrebno je kondicionirati otopinu u ćeliji 10 minuta na $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

1. Pripremiti vodenu otopinu KCl koncentracije 0.02 M i odrediti konstantu ćelije pomoću dobivene vrijednosti za otpor.
2. Pripremiti 100 cm^3 0.001 M vodene otopine tetraamminkarbonatokobaltovog(III) nitrata, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ i 100 cm^3 0.001 M vodene otopine

pentaamminklorokobaltovog(III) klorida, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ i izmjeriti im otpore. Otopine je potrebno pripremiti svježe, jer preko noći dolazi do raspada. Između mjerenja je potrebno ćeliju isprati destiliranom vodom. Kada ste završili s mjerenjem temeljito isperite ćeliju vodom i ostavite je napunjenu vodom.

3. Izračunajte molarnu provodnost ova dva kompleksa Co(III).

DIO B

Određivanje stupnja hidratacije pentaamminklorokobaltovog(III) klorida, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

Ovaj kompleks je stabilan na zraku i na svjetlu. Ako je potrebno prije mjerenja standardizirajte spektrofotometar (UV i VIS).

Potrebno je pripremiti kupelj, koja mora biti namještena na 60 °C. 15 minuta je potrebno u pripremljenoj kupelji termostatirati 4 čaše od 100 mL sa uzorcima. U prvoj čaši pripremite vodenu otopinu HNO_3 , 0.1 M, u drugu vodenu otopinu HNO_3 0.3 M, a u treću vodenu otopinu HNO_3 0.6 M. Za pripremanje otopina koristiti 15.9 M otopinu HNO_3 , ($w = 70\%$, $\rho = 1.5 \text{ g/cm}^3$). U svaku od otopina dodati onoliku količinu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ koliko je potrebno da bi koncentracija kompleksa bila $1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$. Sadržaje čaša dobro promućkati kako bi se kompleks otopio. Čaše je zatim potrebno vratiti u termostatiranu kupelj. Nakon što su uzorci stajali u vodenoj kupelji oko 15 minuta, odnosno nakon što je temperatura reakcijske smjese opet dosegla vrijednost 60 °C, može se početi s pipetiranjem uzoraka.

U intervalima od otprilike 15 minuta otpipetiraj otprilike po 5 mL iz svake reakcijske smjese. Zabilježi vrijeme pipetiranja i izmjeri apsorbanciju za svaki uzorak u vidljivom dijelu spektra odmah nakon vađenja iz termostatirane otopine.

Uzmite 8 uzoraka iz svake reakcijske smjese i svakom od njih snimite promjenu apsorbancije u rasponu od 350 - 650 nm (apsorpcijski spektar).

Sve grafove jednog intervala potrebno je staviti na jedan skupni graf i obilježiti svaku krivulju na grafu na koju se otopinu odnosi. Navesti i vrijeme pipetiranja.

Iz snimljenog spektra moći će se vidjeti da je maksimalna apsorbancija na 550 nm, pa će se promjena apsorbancije samo pri toj valnoj duljini koristiti u određivanju reda reakcije. Zatim je potrebno fiksirati valnu duljinu na 550 nm i snimiti graf ovisnosti apsorbancije o vremenu.

Prilikom rukovanja s kivetom (širina kivete, $b = 1$ cm) ispolirane strane ne dirati prstima (otisci prstiju znatno utječu na transmitanciju).

Prije umetanja kivete napunjene uzorkom vanjske strane kivete obrisati staničevinom. Snimiti spektar otopine ili apsorbanciju ili transmitanciju na 550 nm. Nakon mjerenja isprati kivetu destiliranom vodom i alkoholom i osušiti na zraku ili pomoću para dušika.

Ako je reakcija prvog reda na brzinu supstitucije utječe koncentracija kompleksa.

I S_{N1} i S_{N2} predviđaju da je

$$\text{brzina reakcije} = k_{\text{obs}} \times [\text{kompleksa}]$$

Međutim, ako je reakcija katalizirana kiselinom brzina reakcije biti će jednaka:

$$\text{brzina reakcije} = k_{\text{obs}} \times [\text{kompleksa}] \times [\text{H}^+]^n$$

gdje je $n = 1, 2, 3$.

Ako H^+ ne sudjeluje u reakciji $[\text{H}^+]^n$ je konstantna, pa će brzina reakcije biti jednaka:

$$\text{brzina reakcije} = k_{\text{obs}} \times [\text{kompleksa}]$$

gdje je $k_{\text{obs}} = k \times [\text{H}^+]^n$

Stoga za 3 moguća mehanizma k_{obs} se može dobiti iz eksperimentalnih podataka za reakciju 1. reda.

Vaš zadatak je odrediti je li k_{obs} ovisi o koncentraciji $[\text{H}^+]$.

Iz podataka dobivenih za apsorbanciju i vremena mjerenja odrediti će te konstantu brzine reakcije 1. reda koja će ili ovisiti ili neće ovisiti o koncentraciji H^+ iona. Da bi izračunali konstantu brzine reakcije iz svojih eksperimentalnih podataka potreban vam je i apsorbancija u

beskonačnom vremenu, A_∞ . Ovaj podatak može se izračunati iz koeficijenta ekstincije za $\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})^{3+}$ koji iznosi $21.0 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ na 550 nm.

Crtaњem ovisnosti $\ln(A_\infty - A)$ o vremenu, t , gdje je A apsorbancija otopine za zadano vrijeme, t , dobije se pravac, čiji je nagib jednak konstanti brzine reakcije prvog reda.

REZULTATI

DIO A

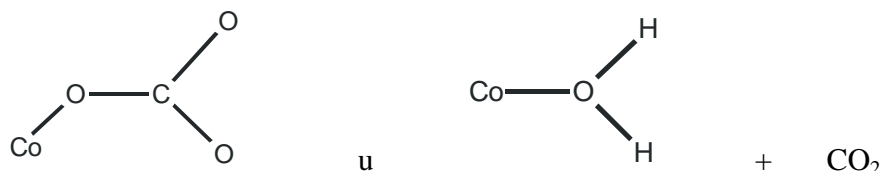
1. Iskorištenje (%) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ i $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
2. Molarna provodnost, Λ_M , za svaki od kompleksa; zaključak o broju iona u svakom od uzoraka.

DIO B

1. Snimiti spektre.
2. Dobiti tablične vrijednosti.
3. Odrediti konstantu brzine reakcije prvog reda iz nagiba pravca ovisnosti $\ln(A_\infty - A)$ o vremenu, t .
4. Odrediti red reakcije.
5. Predvidjeti mehanizam reakcije.

DIO A

1. Napisati izraz za konstantu ravnoteže za reakciju dobivanja $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$.
2. Kako bi eksperimentalno potvrdili da O - C veza puca prije Co - O veza u navedenim reakcijama.

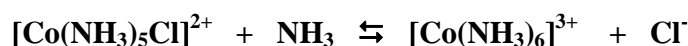


3. Provodnost vodene otopine $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ bitno se mijenja stajanjem preko noći. Što mislite hoće li rasti ili padati?

4. Zašto je kristale potrebno nakon ispiranja vodom isprati etanolom?
5. Zašto je pripremljeno 100 cm³ otopine [Co(NH₃)₄CO₃]NO₃ i [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂ ako nam je za mjerenja provodnosti potrebno 50 cm³?
6. Koja je razlika u strukturi [Co(NH₃)₄CO₃]NO₃ i [Co(NH₃)₅CO₃]NO₃? Kako bi eksperimentalno mogli razlikovati ova dva spoja?
7. Hoće li se promijeniti konstanta ćelije ako se elektrode u ćeliji nagnu ili uklone? Zašto?

DIO B

1. Objasni činjenicu da *trans* - [Co(NH₃)₄Cl₂]⁺ kada se izloži supstituciji, supstitucija jednog Cl⁻ vodom ide 1000 puta brže od supstitucije Cl⁻ vodom u kompleksu [Co(NH₃)₅Cl]²⁺. Supstitucija se u oba kompleksa odvija istim mehanizmom.
2. Hidrataciju [Co(NH₃)₅Cl]²⁺ ubrzavaju Ag⁺ ioni. Pretpostavi mehanizam ubrzavanja hidratacije Ag⁺ ionima?
3. Predloži drugu metodu (ne spektrofotometrijsku) kojom bi mogao odrediti brzinu reakcije hidratacije [Co(NH₃)₅Cl]²⁺.
4. Zašto je uzeta valna duljina od 550 nm za mjerenja ovisnosti apsorbancije o vremenu?
5. Jednadžba reakcije je



$$\text{brzina reakcije} = k \times [[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}]^x \times [\text{NH}_3]^y$$

gdje se vrijednosti **x** i **y** moraju odrediti . Mjerenja su rađena koncentracijom [Co(NH₃)₅Cl]²⁺, [[Co(NH₃)₅Cl]²⁺] = 0.001 M i različitim koncentracijama amonijaka, [NH₃] = 0.2 M, 0.3 M, 0.4 M i 0.6 M.

Kako bi iz rezultata kinetičkih mjerenja odredili **x** i **y**?

6. Zašto je u mjerenjima brzine hidratacije korištena dušična kiselina, a ne klorovodična kiselina?