



آزمایشگاه

شیمی معدنی ۲

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۳	آزمایش ۱: تهیه کمپلکس $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$
۷	آزمایش ۲: تهیه کمپلکس $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
۸	آزمایش ۳: تهیه کمپلکسهای $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$
۱۳	آزمایش ۴: تهیه کمپلکسهای اگزالات کروم [سیس و ترانس - دی اکوئوبیس (اگزالاتو) کرومات (III)]
۱۶	آزمایش ۵: تهیه پتاسیم تریس اگزالاتوکرومات (III)
۱۷	آزمایش ۶: تهیه کمپلکس $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
۲۰	آزمایش ۷: جداسازی کمپلکسهای یونی با روش تعویض یونی ...
۲۶	آزمایش ۸: تعیین ثابت پایداری $[\text{Ni}(\text{glycinate})_n]^{(2-n)+}$
۳۰	آزمایش ۹: تعیین تعداد یون در کمپلکسها با استفاده از هدایت سنجی
۳۶	آزمایش ۱۰: تعیین درصد خلوص کمپلکسهای سیس و ترانس - پتاسیم دی آکوئوبیس اگزالاتوکرومات (III)
۴۱	آزمایش ۱۱: تعیین نسبت لیگاند به فلز و ثابت تشکیل کمپلکس $\text{Ni}(\text{en})_n^{2+}$
۵۲	آزمایش ۱۲: بررسی اکواسیون یون کمپلکس $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$

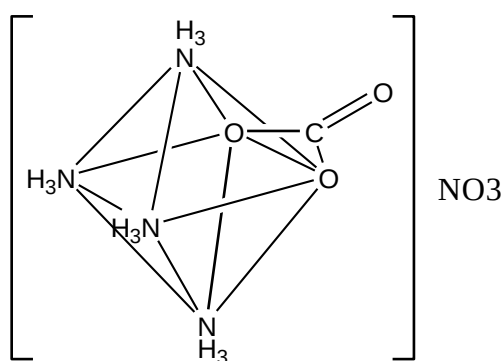
تهیه کمپلکس $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$

کمپلکسی که در این آزمایش سنتز و شناسایی می شود در توسعه و پیشرفت شیمی کئوردیناسیون از اهمیت خاصی برخوردار است. تحقیقات قبلی در این زمینه تقریباً منحصر به کمپلکس های فلزات واسطه با لیگاندهای یک دندانهای مانند Cl^- , Br^- , I^- , NH_3 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, CN^- , NO_2^- و لیگاندهای دو دندانهای مانند اگزالات،

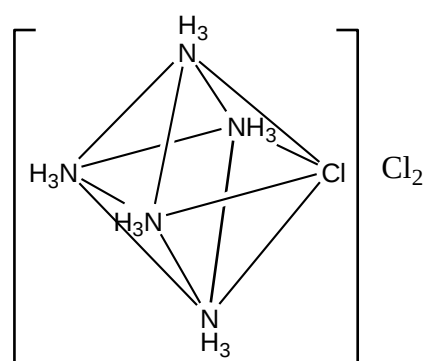
$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ (اتیلن دی آمین)، گلیسینات و کربنات می شود.

ترکیبات کئوردیناسیون کبالت (III) و کرم (III)، به این دلیل که کمپلکس هایشان در مقایسه با تعداد زیادی از کمپلکسهای یونهای فلزات واسطه، خیلی به آهستگی تغییر لیگاند می دهند، مورد توجه می باشند. مثلاً $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ فوراً با آب برای تشکیل $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ وارد واکنش می گردد. در حالیکه تحت همان شرایط واکنشهای مشابه با کمپلکس $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ و کمپلکس $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ بسیار آهسته انجام می گیرند. این اختلاف در رفتار کمپلکسهای یونهای فلزی گوناگون از نظر کیفی توسط تئوری اوربیتال مولکولی و تئوری میدان لیگاند توضیح داده می شود. فعالیت کم کمپلکس های کبالت (III) آنها را جهت تحقیقات گسترده، مناسب نموده است.

ساختمانهای اکتاهدرال کمپلکسهای کبالت (III) که در این آزمایش تهیه می شوند در زیر آورده شده است.



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$

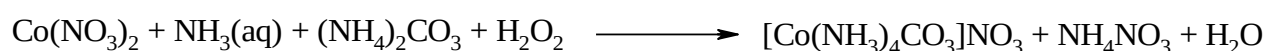


$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

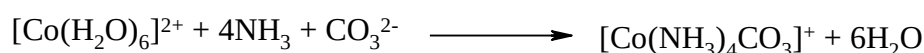
یک روش مهم برای تشخیص مواد یونی تعیین قابلیت هدایت الکتریکی محلولهای آنها می باشد. آن دسته از موادی که محلولهایشان دارای تعداد یونهای بیشتری می باشند، از هدایت الکتریکی بالاتری برخوردار می باشند. از اینرو محلول یک مولار $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ دارای هدایت الکتریکی کمتری نسبت به محلول $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ با همان غلظت می باشد. با اندازه گیری هدایت الکتریکی محلول یک ترکیب، می توان فرمول آن ترکیب را که ممکن است از ۲، ۳، ۴ و یا یونهای بیشتری تشکیل گردیده باشد، تعیین نمود. هر چند که این اندازه گیریها در محلولهای

آبی کمپلکسها انجام می‌گیرد، در اکثر اوقات می‌توان همان اطلاعات را برای ترکیبات یونی که در آب حل نمی‌شوند یا با آب واکنش می‌گردند، با استفاده از حلالهای آلی مانند نیتروبنزن یا استونیتریل بدست آورد. روش دیگری که برای تشخیص هویت یک کمپلکس بسیار مؤثر بوده است طیف سنجی مادون قرمز IR می‌باشد. این روش چگونگی فرکانسهای ارتعاشی یک مولکول را مشخص می‌کند. از این جهت طیف IR هر یک از کمپلکسهای فوق جذبهایی با فرکانسهای مشخص مربوط به ارتعاشهای کششی و خمشی گروه NH_3 را نمایش می‌دهد. جذب مربوط به اتصال Co-N که بعضی اوقات از فرکانسهای خیلی پائین (زیر 650 cm^{-1}) اکثر طیف سنجهای IR مشاهده می‌گردد نیز قابل اندازه‌گیری می‌باشد. هر چند که دستگاههای IR برای مطالعه اینگونه ارتعاشات به صورت تخصصی تر (FT - IR) در دسترس می‌باشند (قیمت این دستگاهها بسیار گرانتر از دستگاههای IR معمولی میباشد). کمپلکس $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ مشخصات جذبهایی گروه کربنات را به نمایش می‌گذارد. به خاطر کثوردینه شدن با یون فلزی، طیف گروه CO_3^{2-} در این کمپلکس دارای اختلاف کمی نسبت به همین یون در ترکیب Na_2CO_3 می‌باشد. این طیف بایستی دارای باندهای جذبی ناشی از حالت ارتعاشی یون NO_3^- که خیلی شبیه جذبهایی مشاهده شده در NaNO_3 است، باشد. برعکس طیف مربوط به کمپلکس $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ به وسیله جذبهایی مربوط به گروه NH_3 مشخص می‌گردد. به طور کلی فرکانسهای مربوط به اتصال فلز به Cl^- کمتر از آن هستند که بتوان آنها را بر روی دستگاههای IR معمولی مشاهده نمود. البته گروههای یونی Cl^- بدین شکل نبوده و درحالت جامد با هر اتم منفرد دیگر، به شدت متصل می‌گردند و از اینرو برای تعیین و تشخیص وجودشان در ترکیب هیچگونه جذبی در طیف IR آنها انتظار نمی‌رود.

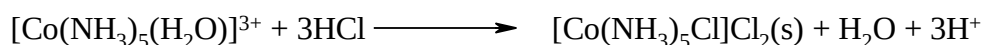
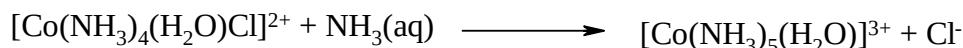
سنتز کمپلکس $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ برطبق رابطه موازنه نشده زیر انجام می‌گیرد:



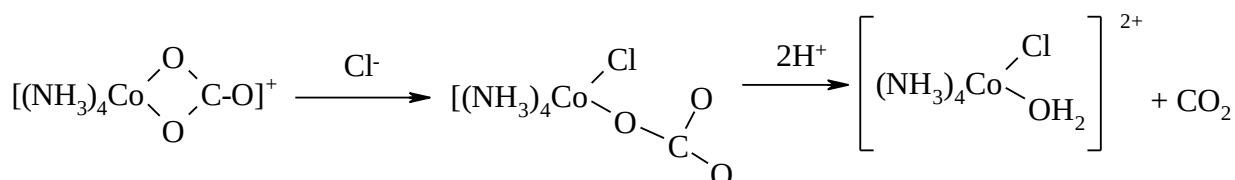
کبالت نترات که به صورت تجارتي به فرمول $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ موجود می‌باشد، احتمالاً دارای ساختار کثوردینه‌ای با فرمول یونی $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$ می‌باشد. چون کمپلکسهای کبالت (II) مانند نیکل (II) از طریق تعویض لیگاند بسیار سریع وارد واکنش می‌گردند، در مرحله اول واکنش زیر انتظار می‌رود:



این کمپلکس کبالت (II) بعداً می‌تواند با انتقال یک الکترون به H_2O_2 اکسید شده و یون کمپلکس کبالت (III) نسبتاً غیرفعال $[Co(NH_3)CO_3]^+$ را ایجاد نماید. تهیه کمپلکس $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ از کمپلکس کربناتو طبق معادلات زیر کامل می‌گردد:



براساس مطالعه مکانیسم واکنشهای $[Co(NH_3)_4CO_3]^+$ با اسیدها، مرحله اول، احتمالاً دارای مکانیسم زیراست:



شکست پیوند O-C توسط مطالعات تعویض ایزوتوپی O^{18} در چندین واکنش مشابه کمپلکسهای کربناتو ثابت شده است. مراحل بعدی شامل جایگزین شدن یک لیگاند توسط لیگاند دیگر می‌باشد. در وهله اول، شخص ممکن است انتظار داشته باشد که این واکنشها بر طبق مکانیسمهای S_N1 و S_N2 پیش رود. ولی هنوز در مورد چگونگی انجام این واکنشهای جانشینی مباحث پیچیده‌ای وجود دارد.

روش کار:

تهیه کمپلکس تتراآمین کربناتو کبالت (III) نیترات:

مقدار ۲۰ گرم کربنات آمونیوم را در ۶۰ cc آب حل کرده و به آن ۶۰ cc آمونیاک غلیظ اضافه نمائید. این محلول را ضمن بهم زدن به محلولی از ۱۵ گرم هگزااکوکبالت (II) در ۳۰ cc آب اضافه کنید. سپس به آهستگی ۳۰ cc آب اکسیژنه ۳۰٪ قطره قطره بیفزائید و محلول حاصل را در داخل یک ظرف تبخیر ریخته و آن را زیر هود بر روی حمام بخار آب تبخیر نمائید تا حجم محلول در اثر تغلیظ شدن به ۹۰ الی ۱۰۰ cc کاهش یابد. در ضمن عمل تبخیر می‌بایست به محلول تقریباً ۵ گرم کربنات آمونیوم را در چندین مرحله اضافه نمود. پس از گذشت ۲۴ ساعت بلورهای قرمز رنگ ایجاد شده را توسط قیف بوخنر صاف نمائید و سپس آن را با مقدار کمی الکل شستشو دهید. این ترکیب به مقدار ناچیزی در آب حل می‌گردد.

تذکر: آب اکسیژنه پوست بدن را به شدت می سوزاند. از این جهت در هنگام جابجائی آن حتماً بایستی از دستکش استفاده شود. در صورت ریخته شدن آب اکسیژنه بر روی قسمتی از بدن بایستی بلافاصله آن محل با آب شسته شود.

* به سؤالات زیر پاسخ دهید:

- ۱- معادله سنتز کمپلکس فوق را نوشته و موازنه کنید.
- ۲- راندمان واکنش را محاسبه نمایید.
- ۳- روشی برای اندازه گیری درصد کبالت در ترکیب ارائه دهید.
- ۴- چرا نباید محلول بجوشد.

تهیه کمپلکس $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

روش کار:

به محلولی از ۵ گرم تتراآمین کربناتوکبالت (III) نیترات (که قبلاً تهیه کرده‌اید) در ۵۰ cc آب اسید کلریدریک غلیظ بیافزائید تا دیگر گاز CO_2 خارج نشود. محلول حاصل را توسط مقدار کمی آمونیاک غلیظ خنثی کرده و علاوه بر آن ۸ cc دیگر آمونیاک به آن اضافه نمائید. آنگاه محلول را به مدت ۲۰ دقیقه بطوریکه نجوشد در حمام آب گرم حرارت دهید تا ترکیب $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ تشکیل گردد. محلول را به آرامی سرد کرده و ۷۵ cc اسیدکلریدریک غلیظ به آن اضافه کنید. با حرارت دادن مجدد به مدت ۲۰ الی ۳۰ دقیقه تغییر رنگ ایجاد شده را مشاهده نمائید. از سرد کردن محلول در حرارت اتاق بلورهای بنفش متمایل به قرمز تولید می‌گردد. این بلورها را چندین بار با آب مقطر خیلی سرد شسته و دکانته نمائید، پس از صاف نمودن توسط قیف بوخنر چند بار آن را با مقدار کمی الکل شسته و در حرارت 120°C خشک کنید.

* به سؤالات زیر پاسخ دهید:

۱- معادله واکنش فوق را بنویسید.

۲- راندمان واکنش را محاسبه نمائید.

توجه: در تهیه ترکیبات فوق هیچگونه احتیاطی برای حفاظت واکنش از رطوبت هوا لازم نیست. عملیاتی که نیاز به حرارت دادن محلولها دارد بایستی در زیر هود مناسب انجام گیرد.

تهیه کمپلکسهای پنتاآمین نیترو (و نیتريتو) کبالت (III) کلراید

ابتدا به طور خلاصه به بررسی ایزومریزاسیون در شیمی معدنی می‌پردازیم:
به طور کلی می‌توان دو نوع ایزومری ساختاری و ایزومری فضایی برای ترکیبات کئوردیناسیون در نظر گرفت.

الف- ایزومری ساختاری

این نوع ایزومری دارای انواع زیر است:

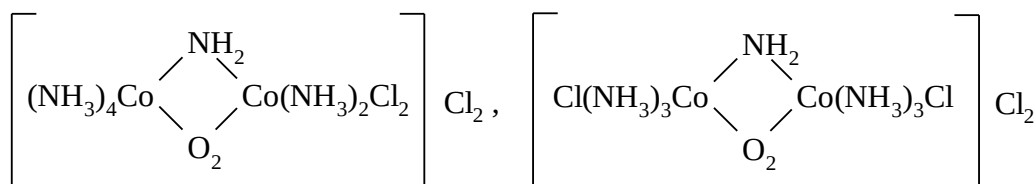
(I) ایزومری یونیزاسیون: در این نوع، یون یا یونهایی که در یک ایزومر، در کره کئوردیناسیون خارجی شرکت دارند در ایزومر دیگر، در نقش لیگاند در کره کئوردیناسیون داخلی وارد می‌شوند مانند: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$ و $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$

(II) ایزومری هیدراتاسیون: وقتی که مولکول آب در ساختار یک کمپلکس وارد شود ممکن است در نقش لیگاند و یا در کره کئوردیناسیون خارجی آن وارد شود، که این امر ایزومرهای هیدراتاسیون را به وجود می‌آورد مانند: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

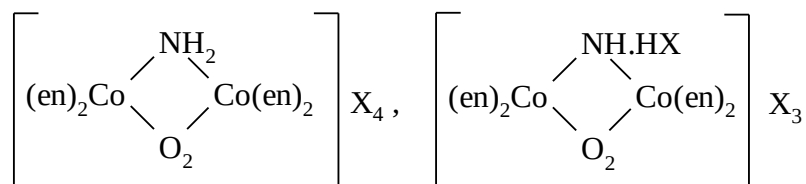
(III) ایزومری کئوردیناسیون: این نوع ایزومری برای کمپلکسهایی است که کاتیون و آنیون آنها به صورت کمپلکسهای یونی باشند. این ایزومری با تعویض فلزات مرکزی یا تعویض تعدادی از لیگاندها به وجود می‌آید مانند: $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Cr}(\text{CN})_6]$, $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Co}(\text{CN})_6]$

(IV) ایزومری پلیمریزاسیون: در این ایزومری استوکیومتری و ترکیب درصد عناصرها یکسان است ولی فرمول مولکولی یا واحد فرمولی آنها مضربی صحیح از فرمول مولکولی یا جرم مولی ساده‌ترین ترکیب بین آنهاست. دایمر $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ، مونمر $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$

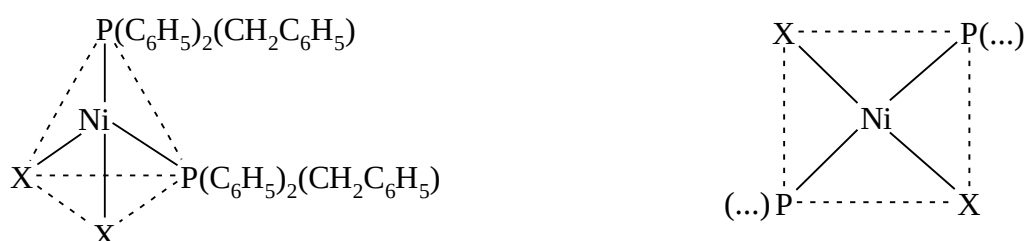
(V) ایزومری محل کئوردیناسیون: این نوع ایزومری در کمپلکسهای چند هسته‌ای وجود دارد. تفاوت این نوع ایزومرها با یکدیگر، در چگونگی توزیع لیگاندها بین اتمهای مرکزی است مانند:



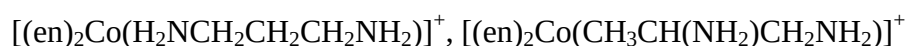
(VI) ایزومری ظرفیت: در این ایزومری یکی از فلزات مرکزی با ظرفیت اصلی و دیگری با ظرفیت فرعی خود شرکت می کنند. مانند:



(VII) ایزومری کنفورماسیون: در این ایزومر دو کمپلکس در ساختار هندسی مولکولی تفاوت دارند. مثلاً در یکی آرایش چهار وجهی و در دیگری آرایش مربع مسطح باشد.



(VIII) ایزومری لیگاند: این نوع ایزومری در کمپلکسهایی است که حداقل یکی از لیگاندهای آن دارای ایزومری باشد.



(IX) ایزومری اتصال: این نوع ایزومری در ترکیباتی دیده می شود که یکی از لیگاندهای آن دو اتم کئوردینه شونده

داشته باشد. (دو سر دندانه ای مانند SCN^- , NO_2^- و ...) مانند: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]$

ب- ایزومری فضایی:

این نوع ایزومری در اثر تغییر محل لیگاند در صفحه یا فضای اطراف اتم مرکزی حاصل می شود. ایزومری فضایی به دو دسته ایزومری هندسی و ایزومری نوری تقسیم می شود.

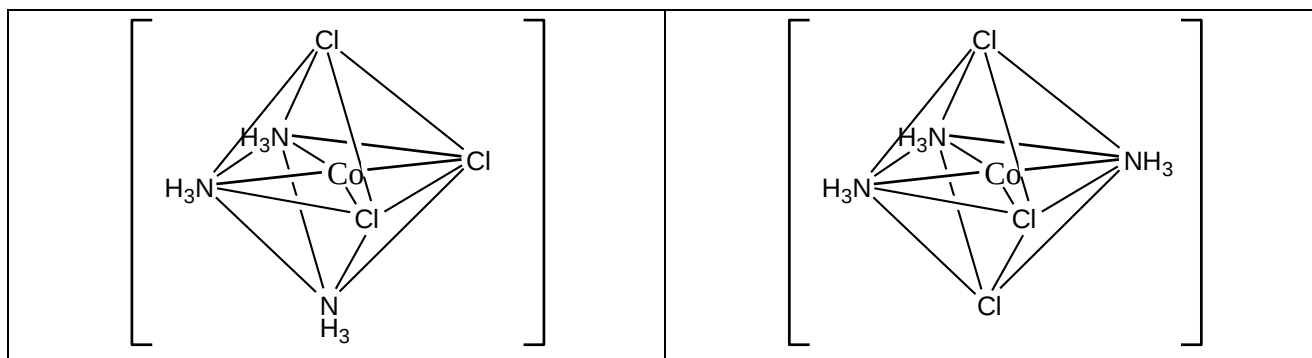
I) ایزومری هندسی

۱- ایزومری هندسی در کمپلکسهایی با فرمول عمومی $[\text{Ma}_2\text{b}_2]$, $[\text{Ma}_2\text{bc}]$, $[\text{M}(\text{a-b})_2]$, $[\text{Ma}_4\text{b}_2]$, $[\text{Ma}_4\text{bc}]$

به فرمهای سیس و ترانس دیده می شود. $[\text{M}(\text{a-a})\text{b}_2]$, $[\text{M}(\text{a-a})\text{bc}]$

۲- ایزومری در کمپلکسهایی با فرمول عمومی $[\text{Ma}_3\text{b}_3]$, $[\text{Ma}_3\text{bcd}]$ به صورت وجهی (فاس Facial) و کمربندی

(مر meridional) وجود دارد مانند:



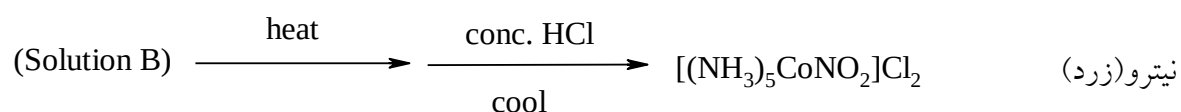
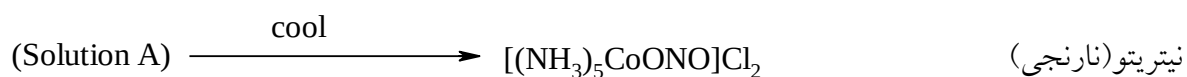
(II) ایزومر نوری:

ایزومرهایی که در اثر تابش نور پلاریزه شده به آنها خواص متفاوتی نشان می‌دهند را ایزومرهای نوری گویند. بنابراین برای این کمپلکسها فعالیت نوری وجود دارد که دارای انواع Δ و Λ می‌باشند.

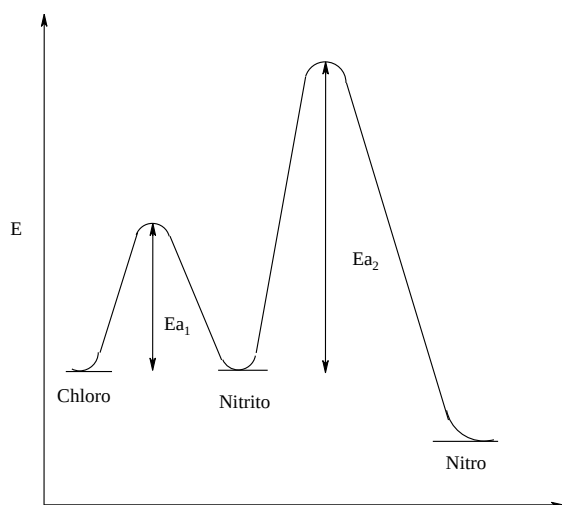
حال به بررسی ایزومری اتصال می‌پردازیم:

ایزومری اتصال:

این نوع ایزومری اولین بار توسط یورگنسن ارائه شده وی مشاهده نمود:



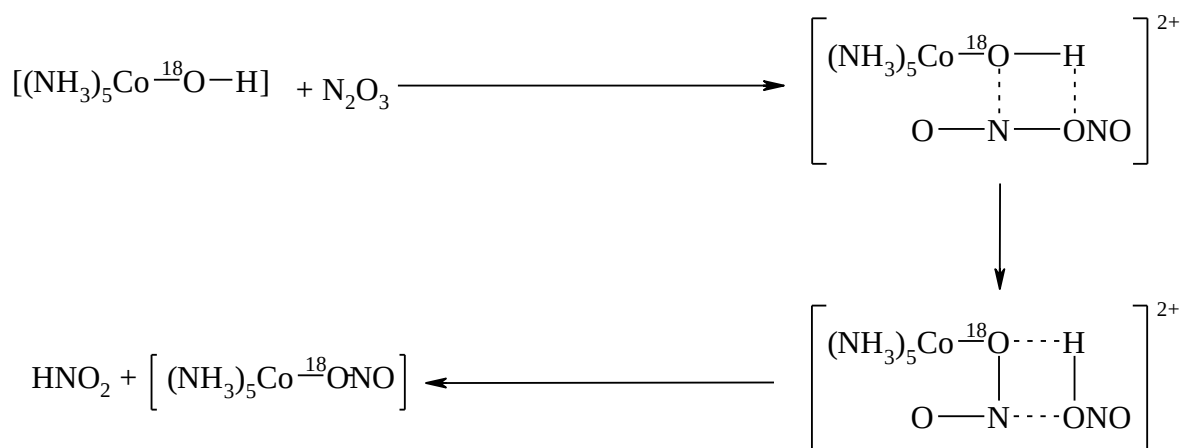
تفاوت این دو نوع ایزومری در نحوه اتصال لیگاند NO_2 به کبالت است در ایزومر نیترو، NO_2 از طریق نیتروژن (N) به کبالت متصل می‌شود (Co-NO_2) ولی در ایزومر نیتريتو NO_2 از طریق اکسیژن (O) به کبالت متصل می‌گردد (Co-ONO). با توجه به اینکه کمپلکس نیتريتو در سرما و نیترو در گرما تشکیل می‌شود می‌توان گفت که کمپلکس نیتريتویک محصول سینتیکی و کمپلکس نیترویک محصول ترمودینامیکی است که می‌توان آن را توسط نمودار زیر نشان داد.



همانطور که ملاحظه می‌شود انرژی فعالسازی برای تشکیل کمپلکس نیترویتو E_{a1} کوچکتر از انرژی فعالسازی برای تشکیل کمپلکس نیترو E_{a2} است بنابراین ابتدا نیترویتو تشکیل می‌شود ولی از طرفی کمپلکس نیترو پایدارتر از کمپلکس نیترویتو است و بنابراین می‌تواند کمپلکس نیترو تشکیل شود (محصول ترمودینامیکی)

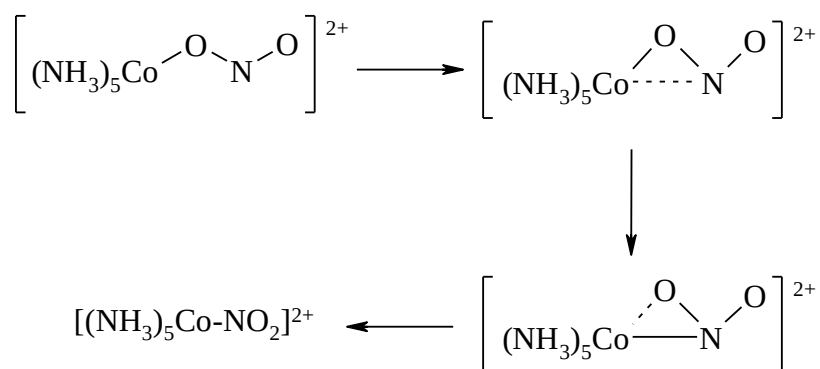
Addle با مطالعات اسپکتروفتومتری تبدیل خود به خودی ایزومری نیترویتو به نیترو را یک فرآیند درجه یک گزارش کرد. برای بررسی مکانیسم این واکنش آقای تابه Tabe از ایزوتوپ ^{18}O اکسیژن استفاده نمود.

ابتدا حدواسط N_2O_3 تشکیل می‌شود. $2\text{NaNO}_2 + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{Na}_2\text{O}_3 + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$



طبق مکانیسم بالا ملاحظه می‌شود که پیوند $\text{Co}-\text{O}$ شکسته نمی‌شود که این مطلب با بررسی محلول اثبات شد، یعنی در محلول مربوط لیگاند NO_2^- با اکسیژن ایزوتوپ ^{18}O وجود نداشت.

تبدیل ایزومری نیترویتو به نیترو یک نوآرانی درون مولکولی است زیرا در اثر ماندن یا تابش نور ایزومر نیترویتو به نیترو تبدیل می‌شود.



عوامل متعددی در نحوه اتصال لیگاند به فلز مرکزی وجود دارد که عبارتند از: ۱- تأثیر حلال ۲- تأثیر الکترونی ۳- تأثیر فضائی

روش کار:

الف : تهیه ایزومر پنتاآمین نیتروکوبالت (III) کلراید

۲/۵ گرم $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ را در ۴۰ mL آمونیاک ۱۰٪ در داخل یک ارلن مایر ۲۰۰ میلی‌لیتری بریزید و روی شعله حرارت دهید تا رسوب کاملاً حل شود. سپس آن را روی یخ تا دمای ۱۰ درجه سرد کنید و آنگاه توسط HCl محلول را خنثی کرده و ۲/۵ گرم سدیم نیتريت و ۲/۵ میلی‌لیتر اسیدکلریدریک ۶ مولار به محلول اضافه کنید و آن را روی یخ قرار دهید (حدود ۳۰ دقیقه). رسوب نارنجی را توسط قیف بوخنر صاف کرده و آن را با ۱۰ میلی‌لیتر آب سرد و ۱۰ میلی‌لیتر اتانول سرد شستشو دهید.

ب : تهیه ایزومر پنتاآمین نیتروکوبالت (III) کلراید

۳ گرم از $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$ را در ۳۰ میلی‌لیتر آب داغ حاوی ۸ میلی‌لیتر آمونیاک غلیظ حل کنید و محلول را در حمام یخ سرد کرده و ۳۰ میلی‌لیتر HCl غلیظ به آن اضافه کنید و روی حمام یخ رسوبگیری را کامل کنید و سپس توسط قیف بوخنر آن را صاف کنید و توسط ۱۰ میلی‌لیتر اتانول آن را شستشو دهید.

* به سؤالات زیر پاسخ دهید:

۱- چگونه می‌توان دو ایزومر را توسط IR تشخیص داد؟

۲- چند لیگاند دو سر دندانه دار نام ببرید.

۳- اثرات حلال، الکترونی و فضایی را توضیح دهید.

تهیه کمپلکسهای اگزالات کروم (III) (سیس و ترانس - پتاسیم دی آکوئویس اگزالات کرومات (III))

پایدارترین درجه اکسایش کروم در محلولهای آبی درجه اکسایش ۳ است، از این رو ترکیبات کروم (II) به سهولت اکسید می شوند. یون کروم (II) در محلول آبی رنگ است و در مجاورت هوا به کروم (III) تبدیل می شود، بنابراین محلولهای آن بایستی دور از هوا نگهداری شوند.

یکی از ترکیبات پایدار کروم (II) ، کروم استات است که رنگ قرمز آجری دارد و به صورت یک مولکول دimer می باشد.

نمکهای ترکیبات کروم (III) مثل نترات، سولفات و کلرید، یون هگزا آکوئو، $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ بنفش رنگ هستند. محلولهای آبی نمکهای کروم (III) در نتیجه جانشین شدن مولکول آب در قشر کئوردیناسیون کروم به وسیله آنیونهای موجود در محلول اغلب سبزرنگ هستند.

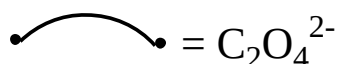
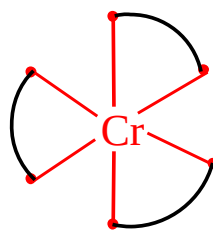
کروم (III) با لیگاند هائی مثل CN^- , SCN^- , NO_2^- , NH_3 و تعدادی آمینهای آلی، تعداد زیادی کمپلکسهای هشت وجهی تشکیل می دهد. کروم در درجه اکسایش ۶ در pH بالا به صورت یون زرد رنگ کرومات CrO_4^{2-} و در pH کم به صورت یون نارنجی بی کرومات $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ وجود دارد. کروم با حالت اکسایش (II) کمپلکسهای زیادی را تولید نمی کند و کمپلکسهای کروم با حالت اکسایش (III) بسیار رایج می باشند. مانند کمپلکسهای اگزالات کروم (III) که بسیار جالب توجه می باشند از آن جمله:

* پتاسیم تریس اگزالاتوکرومات (III) سه آبه $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

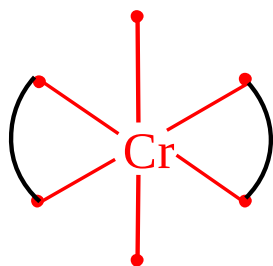
* سیس - پتاسیم دی آکوئویس اگزالاتوکرومات (III) دو آبه $\text{K}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

* ترانس - پتاسیم دی آکوئویس اگزالاتوکرومات (III) دو آبه $\text{K}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

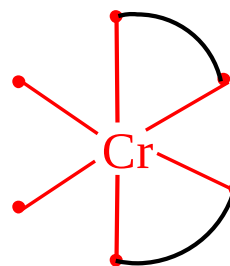
ورنر با تجزیه نمک پتاسیم تریس اگزالاتوکرومات (III) به دو انانتیومر قادر به نمایش این ساختمان گردید و همانطور که مشاهده می شود ساختمانهای آنها تصویر آینه ای یکدیگر می باشند در این شکل ساختمان یون به صورت پیوندهای کووالانسی و کئوردینه ای نشان داده شده است.



با به کارگیری مدل اکتاهدرال در یون دی آکسو بیس اگزالاتوکرومات (III)، امکان ایزومری سیس و ترانس وجود دارد.



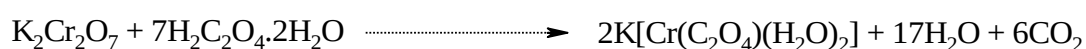
Trans form



Cis form

هر دو فرم در محلول در حال تعادل با یکدیگر می باشند. نمک پتاسیم فرم ترانس کمتر از فرم سیس محلول می باشد و می توان با متبلور نمودن در حرارت های معمولی آن را بدست آورد. ولی فرم سیس این نمک را می توان در حرارتی بالاتر و با کاهش فوری درجه حرارت در مجاورت الکل، به صورت پودر نرمی تهیه نمود. فرم سیس خاصیت دورنگی نمائی (Dichroism) سبز - ارغوانی از خود نشان می دهد، ولی فرم ترانس به رنگ ارغوانی می باشد. بعضی از ترکیبات مثل فرم سیس فوق دو نوع جذب دارند یعنی دو طول موج متفاوت را جذب می کند و در نور مستقیم هر دو رنگ مربوط به دو طول موج را نشان می دهد که همان خاصیت دورنگی نمائی است.

الف - تهیه ایزومرهای سیس و ترانس - پتاسیم دی آکسو بیس اگزالاتوکرومات (III)



۱- تهیه ایزومر سیس:

۱۲ گرم اسید اگزالیک دو آبه و ۴ گرم پتاسیم دی کرومات را با هم مخلوط کرده و در یک هاون چینی به صورت پودر درآورده و پس از اینکه مخلوط به صورت پودر یکنواخت درآمد، آن را در داخل یک بشر که کمی مرطوب شده منتقل کنید و روی بشر را با شیشه ساعت بپوشانید، چون واکنش شدید است. محتویات بشر را توسط پلاک برقی کمی گرم نمائید پس از مدتی واکنش شروع شده و به تدریج شدید می گردد و در نتیجه مایع غلیظ و تیره رنگی حاصل می شود. گرم کردن را ادامه داده و سپس تا درجه حرارت آزمایشگاه سرد کنید و پس از

افزایش ۲۰cc اتانول آن را توسط یک اسپاتول فلزی بهم بزنید تا محصول واکنش جامد گردد. اتانول را دکانته کرده و به رسوب مجدداً اتانول افزوده و این عمل را چند بار تکرار نمائید تا بلورهای کامل تشکیل گردند، سرانجام بلورها را با قیف بوختر صاف کرده و در مجاورت هوا بلورهای سیاه رنگ را خشک نمائید.

۲- تهیه ایزومر ترانس

در یک بشر ۱۲ گرم اسید اگزالیک دو آبه را در حداقل آب جوش حل کرده و سپس ۴ گرم پتاسیم دی کرومات را که در حداقل آب جوش حل شده به آن بیفزائید. به علت شدید بودن واکنش می بایست این افزایش آهسته صورت پذیرد و روی ظرف در ضمن افزایش پتاسیم دی کرومات توسط شیشه ساعت پوشانده شود. پس از افزایش تمام پتاسیم دی کرومات، محتویات بشر را سرد نموده و محلول حاصل را به یک ظرف تبلور منتقل کنید و یک دانه کریستال فرم سیس برای بهتر تشکیل شدن کریستالها به آن بیفزائید و سپس روی آن را پوشانده و مدت ۲ تا ۳ روز به حال خود بگذارید تا حجم آن در اثر تبخیر به $\frac{1}{3}$ برسد و بلورها ته نشین گردد. ایزومرهای سیس و ترانس موجود در محلول با یکدیگر در حال تعادل هستند و چون حلالیت ایزومر ترانس از ایزومر سیس کمتر است، ابتدا ایزومر ترانس ته نشین می گردد. بنابراین اگر محلول را زیاد غلیظ کنید بلورهای ایزومر سیس همراه با ایزومر ترانس ته نشین می گردند. سرانجام بلورها را با قیف بوختر صاف کرده و چند بار با مقدار کمی آب خیلی سرد و سپس با الکل شستشو دهید و سپس آن را خشک نمائید.

تعیین خواص ایزومرها :

مقدار کمی از بلورهای فرم سیس را روی یک کاغذ صافی که خود بر روی یک شیشه ساعت قرار دارد، گذاشته و چند قطره محلول آمونیاک رقیق به آنها اضافه نمائید. ایزومر سیس فوراً تولید یک محلول سبز رنگ را نموده که اگر بر روی آن چند قطره اسید رقیق اضافه شود رنگ سبز- ارغوانی را در نور مستقیم مشاهده خواهید کرد. در ضمن بر روی کاغذ صافی پخش می شود و جسم جامدی به جا نمی گذارد. در صورتیکه ایزومر ترانس جسم جامد قهوه ای رنگ را به وجود می آورد. تمام این تغییرات به علت تشکیل کمپلکسهای سیس و ترانس یون هیدروکسو بیس اگزالاتو آکوئوکرومات (III) می باشد.

* به سئوالات زیر پاسخ دهید:

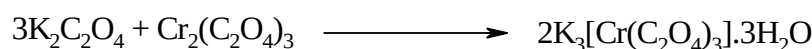
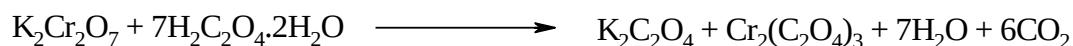
۱- معادلات کامل تمام واکنشها را بنویسید (به طریق الکترونی - یونی آنرا موازنه کنید).

۲- چرا ایزومر سیس اگزالاتو هیدرو اکوئوکروم (III) در آمونیاک به آسانی حل می شود در حالیکه ایزومر

ترانس آن در آمونیاک حل نمی شود؟

تهیه پتاسیم تریس اگزالاتوکرومات (III) تری هیدرات

ب: تهیه پتاسیم تریس اگزالاتوکرومات (III) تری هیدرات



روش کار:

به محلولی از ۹ گرم اسید اگزالیکی دو آبه در ۲۰ میلی لیتر آب در دمای حدود ۷۰ درجه، ۳ گرم پتاسیم دی کرومات کاملاً پودر شده را خیلی آهسته و کم کم اضافه کنید. چون واکنش گرمازا است بهتر است در سرما و به مقادیر کم در زیر هود اضافه شود. بعد از اتمام واکنش آن را تا نقطه جوش حرارت داده و ۳/۵ گرم پتاسیم اگزالات یک آبه به آن افزوده و دوباره تا نقطه جوش حرارت دهید. سپس محلول را تا حرارت اتاق سرد کرده و ۳ تا ۴ میلی لیتر اتانول به آن بیفزائید. پس از سرد کردن محلول در حمام یخ حداکثر به مدت یک ساعت، بلورهای آبی رنگ تیره ته نشین می شود. بلورها را صاف کرده و مادر آب را جدا کنید و سپس بلورها را جدا با الکل ۵۰٪ که تهیه کرده اید، بشوئید و سپس با الکل خالص شستشو دهید و محصول را در مقدار کمی آب گرم حل کنید و مجدداً متبلور نمائید و سپس توسط قیف بوختر صاف کرده و در دمای آزمایشگاه خشک نمائید.

خواص: پتاسیم تریس اگزالاتوکرومات (III) تری هیدرات، بصورت بلورهای آبی رنگ منوکلینیک بوده که در زیر میکروسکوپ به خوبی قابل تشخیص می باشد. این کمپلکس به علت دارا بودن خاصیت دورنگی نمایی محلول آن در نور مستقیم به رنگ آبی متمایل به سبز می باشد.

* به سئوالات زیر پاسخ دهید:

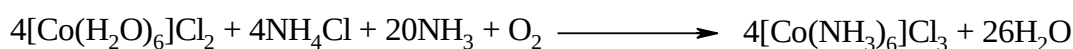
۲- بهره واکنش چقدر است؟

۲- به مادر آب قبل از شستشو با الکل، محلول کلرورباریم اضافه کنید. محصول ایجاد شده چه بوده و دارای

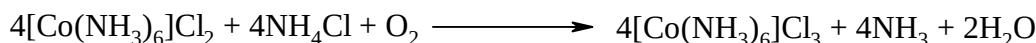
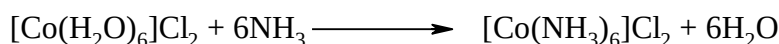
چه رنگی می باشد؟

تهیه کمپلکس هگزا آمین کبالت (III) کلراید

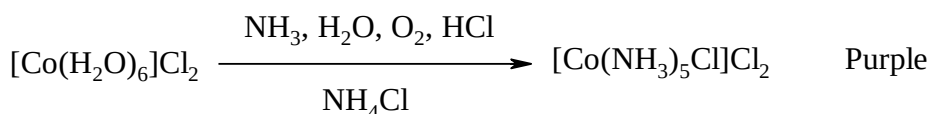
تهیه بسیاری از کمپلکسها اغلب با واکنشهای اکسایش و کاهش انجام می‌شود. برای تهیه بسیاری از ترکیبات کبالت (III) از ماده اولیه نمک کبالت (II) استفاده می‌شود. در این واکنشها ابتدا فعل و انفعال سریعی بین کبالت (II) ولیگاند صورت می‌گیرد و سپس محصول عمل به کبالت (III) تبدیل می‌گردد.



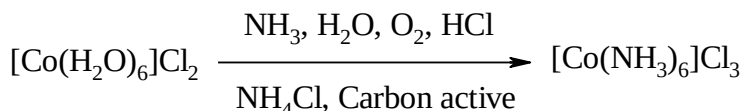
به نظر می‌رسد که این واکنش در دو مرحله انجام می‌گیرد.



در اینجا اکسیدکننده اکسیژن هوا است لیکن اغلب از ترکیبات اکسیدکننده دیگر مانند اکسیژن خالص، آب اکسیژنه و یا PbO_2 استفاده می‌شود. در دو مورد اول هیچگونه یون فلزی خارجی وارد نمی‌شود اما با استفاده از PbO_2 رسوب PbCl_2 یون Pb^{2+} حاصل را از محلول جدا می‌سازد. ضمناً در این آزمایش از زغال فعال به عنوان کاتالیزور ناهمگن است استفاده می‌شود. می‌توان واکنش زیر را برای زمانی که زغال فعال استفاده نمی‌شود در نظر گرفت:



لیکن در همین شرایط با بودن زغال رنگبر واکنش به صورت زیر است:

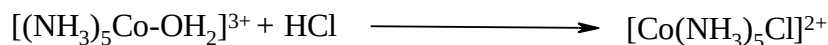
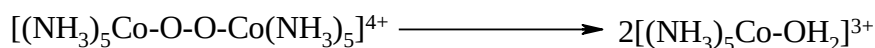


تصور می‌رود که کمپلکس فعال $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ پس از افزودن اکسیژن ابتدا به حدواسط فعالی از کمپلکس پل‌دار پراکسی به صورت زیر تبدیل گردد:



کمپلکسهای پل‌دار از نوع فوق شناخته شده‌اند. در اینجا لازم است که جزء فوق با آمونیاک ترکیب شود و $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ را بدهد و یا ممکن است ابتدا در نتیجه شکستن پیوند O-O در کمپلکس فوق جزء $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]^{3+}$ حاصل شود و سپس از اثر آمونیاک بر آن، جزء موردنظر بدست آید. در هر یک از این

دومورد واکنش باید به کندی پیش رود حال آنکه در مجاورت زغال به خوبی پیش می‌رود. وقتی که کاتالیزور نباشد محصول نهائی واکنش احتمالاً از اثر HCl بر محصول حدواسط بدست می‌آید.



کاتالیزورهای همگن درمورد چندین کمپلکس پلاتین (IV) شناخته شده است. این قبیل واکنشها به کندی پیش می‌روند اما در مجاورت مقدار کمی از پلاتین (II) واکنش به سرعت پیش می‌رود.

روش کار:

در یک بشر ۵۰ میلی‌لیتری مقدار ۹ گرم کبالت (II) کلراید هگزاهیدرات را همراه با ۶ گرم آمونیم کلراید در ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل کنید. محلول را گرم کرده و در ارلن محتوی ۱ گرم زغال بی‌رنگ کننده بریزید. به مخلوط مقدار ۲۰ میلی‌لیتر محلول آمونیاک غلیظ اضافه کنید. مخلوط را سرد کرده و به آن به کندی ۳۰ میلی‌لیتر آب اکسیژنه ۳۰٪ بیفزائید. وقتی تمام آب اکسیژنه را اضافه کردید مخلوط را تا ۶۰ درجه حرارت داده و آن را به مدت ۱۵-۲۰ دقیقه تا از بین رفتن رنگ صورتی در این حرارت نگهدارید (این قسمت از آزمایش را در زیر هود انجام دهید). ابتدا مخلوط را زیر شیر آب، سرد کرده و سپس در مخلوط آب و یخ قرار دهید. در حالت سرد آن را روی قیف بوختر صاف کنید و رسوب را در بشر محتوی ۸۰ میلی‌لیتر آب مقطر و ۳ میلی‌لیتر اسید کلریدریک غلیظ در حالت جوش بریزید. وقتی که تمام جامدات به جز زغال حل شد، آن را در حالت داغ روی بوختر صاف کنید. به محلول زیر صافی مقدار ۱۰ میلی‌لیتر اسیدکلریدریک غلیظ افزوده و محلول را در ظرف یخ سرد کنید. کریستالهای حاصل را روی بوختر صاف کرده و به کمک کاغذ صافی خشک کنید. ترکیب را وزن کنید و برای آزمایشات بعدی نگهدارید.

* موارد زیر را گزارش دهید:

۱- وزن ترکیب و راندمان عمل چقدر است؟

۲- روشی مناسب برای اندازه‌گیری کبالت در ترکیب پیشنهاد کنید؟

* به سئوالات زیر پاسخ دهید:

- ۱- ممان مغناطیسی ترکیب را حساب کنید.
- ۲- اگر زغال رنگبر استفاده نشود محصول عمل چیست؟
- ۳- کاتالیزورهای همگن و غیرهمگن کدامند؟
- ۴- روابط مربوط به تهیه کمپلکس را در مراحل مختلف بنویسید.

جداسازی کمپلکسهای یونی با روش تعویض یونی و بررسی طیفهای UV-Vis مربوط به یونهای کمپلکس

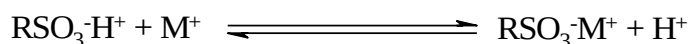
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ در اجزاء گرفته شده از ستون کروماتوگرافی

در شیمی معدنی برای جداسازی یونهای دو ظرفیتی فلزات واسطه و همچنین یونهای سه ظرفیتی لانتانیدها، استفاده از کروماتوگرافی تبادل یونی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. گرچه افینیت یک یون ویژه نسبت به رزین مبادله یون از عوامل زیادی تبعیت می‌کند، با این حال تعداد بار روی یون و شعاع یون از مهمترین عوامل محسوب می‌شوند. بر این اساس با توجه به شعاعهای تقریباً یکسان، انتظار می‌رود که افینیت کاتیونهای زیر به آنیونشان در رزین به ترتیب زیرافزایش می‌یابد:



این افینیت‌های متفاوت عامل جداسازی کمپلکسهای کاتیونی در این آزمایش می‌باشند. اکثر رزینهای تجارتي مبادله یون قابل دسترس، پلیمرهای نامحلولی می‌باشند که از کوپلیمریزاسیون استایرن و انواع ایزومرهای دی‌وینیل بنزن حاصل می‌شود. مقدار نسبی دی‌وینیل بنزن به کار رفته در پلیمریزاسیون به میزان قابل توجهی در حلالیت، خواص فیزیکی و همچنین در خواص تبادل یونی رزین مؤثر است. رزین Dowex50-X8 که در این آزمایش مورد استفاده قرار می‌گیرد حاوی ۸٪ وینیل بنزن می‌باشد که این درصد در جلو X نشان داده شده است.

بر روی پلیمر پلی استایرن، گروههای یونی مورد نظر تعبیه می‌شوند. رزین مبادله کننده کاتیونی که در این آزمایش مورد استفاده قرار می‌گیرد حاوی گروههای SO_3H می‌باشد که به آسانی از واکنش پلی استایرن با H_2SO_4 تهیه می‌شود. رزینهای مبادله کننده کاتیونی حاوی گروههای COOH و PO_3H_2 نیز وجود دارند. رزینهای مبادله کننده آنیونی معمولاً حاوی گروه آمونیم هالید $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$ می‌باشند. رزین به کار رفته در این آزمایش به شکل یون هیدروژن (H^+) است که آن را می‌توان به صورت RSO_3^-H^+ نشان داد. بعد از افزودن کاتیون M^+ به رزین تعادل زیر برقرار می‌شود:



برای هر یون M^+ معین، ثابت تعادل واکنش فوق، مقداری است ثابت و مشخص و جهت پیشرفت واکنش به غلظتهای نسبی M^+ و H^+ در محلول بستگی دارد. هرگاه غلظت H^+ در محلول پایین باشد جذب M^+ به SO_3^- به بیشترین حد خود می‌رسد. با افزایش غلظت یون H^+ جداسدن M^+ از رزین ممکن می‌گردد. برای دو کاتیون M^+ و

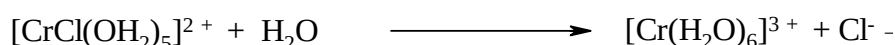
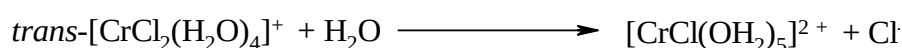
M^{2+} ، جدا شدن M^+ از رزین در غلظتهای تقریباً کم H^+ رخ می‌دهد، در حالیکه برای جداساختن M^{2+} از رزین غلظتهای بیشتری از H^+ لازم است.

در این آزمایش جداسازی سه یون براساس این واقعیت که کاتیونهای با بار بیشتر افینیتیه زیادتری به رزین دارند و غلظتهای بسیار زیاد H^+ موجب بیرون رانده شدن این نوع کاتیونها از رزین می‌شود، قرار دارد. اگر محلولی با قدرت اسیدی کم ($HClO_4$, $2 \times 10^{-3} M$) حاوی یونهای:



در ستونی از رزین $RSO_3^-H^+$ قرار داده شود، کلیه یونهای کمپلکس به طور محکم به آن می‌چسبند. ممکن است هیچ یک از آنها با ریختن محلول پرکلریک اسید $2 \times 10^{-3} M$ در ستون، خارج نشود. با افزایش غلظت H^+ تا $0.1 M$ ، $HClO_4$ ، تعادل به اندازه کافی در جهت آزاد ساختن کاتیونی که ضعیفترین پیوند را با رزین دارد یعنی $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$ جابجا شده و به همراه محلول از ستون خارج می‌شود. برای بیرون آوردن یون $[CrCl(H_2O)_5]^+$ از رزین لازم است غلظت H^+ را تا یک مولار افزایش دهیم. بالاخره برای خارج نمودن کاتیون $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ از ستون استفاده از اسید $3 M$ الزامی است.

یونهای $Cr(III)$ که در این آزمایش جدا خواهند شد مشتقاتی از ترکیباتی هستند که معمولاً آنها را بصورت $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ نشان می‌دهند. بررسی های ساختمانی آن توسط اشعه X نشان می‌دهد که این کمپلکس در واقع $trans-[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$ است. در محلول آبی، این کمپلکس در اثر اکواسیون به یونهای دیگر تبدیل می‌شود. در محلول پرکلریک اسید یک مولار و در دمای $25^\circ C$ درجه واکنشهای اکواسیون به صورت زیر انجام می‌شود:



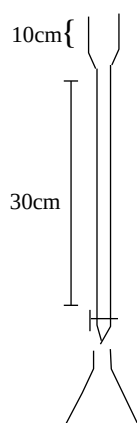
در این آزمایش محلولی از $trans-[CrCl_2(H_2O)_4]^+$ به $[CrCl(H_2O)_5]^+$ و سپس به $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ تبدیل خواهد شد. با به کار بردن روش کروماتوگرافی تبادل یونی، محلولهای خالص هر یک از این کمپلکسها را بدست آورده و با استفاده از طیف مرئی آنها کمپلکسها را شناسائی خواهیم کرد.

بدین ترتیب با در دست داشتن معلوماتی از طیفهای این یونها می‌توان یونهای موجود در یک محلول آبی $trans-[CrCl_2(H_2O)_4]^+$ مانده از قبل را تفکیک و تشخیص داد.

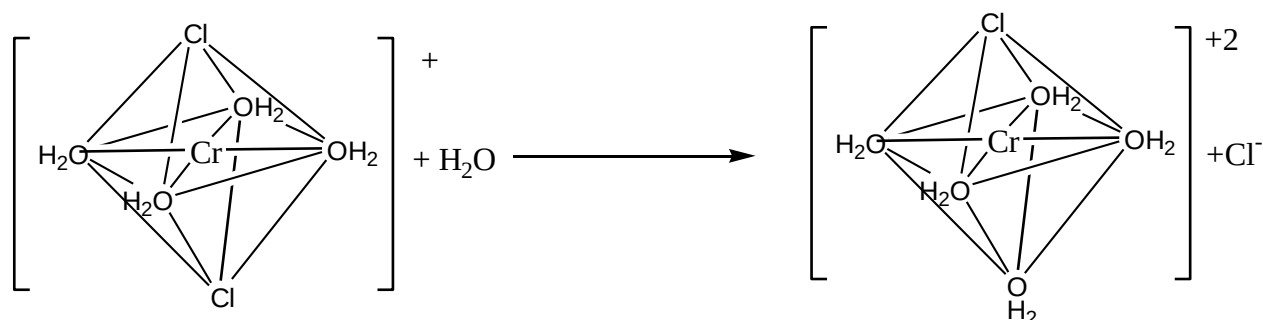
روش کار:

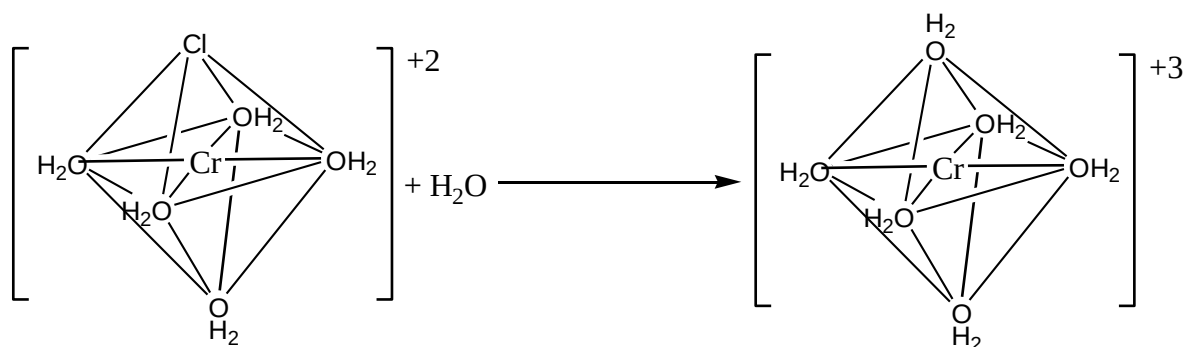
روش تهیه ستون تبادل یونی

ستونی به ابعاد نشان داده شده در شکل زیر آماده کنید. سه چهارم ستون را با آب مقطر پر کنید. مقدار کمی پنبه یا پشم شیشه با استفاده از یک میله شیشه‌ای با فشار در ته ستون قرار دهید. ۳۰ سانتیمتر از ستون را با رزین Dowex-50W-X8 (از قبل آماده شده) پر کنید. آنقدر آب مقطر از ستون عبور دهید تا محلول خروجی کاملاً بی‌رنگ شود. سپس سطح آب را تا سطح بالای رزین پایین بیاورید. در صورتیکه سطح آب به پایین‌تر از سطح رزین تنزل کند، شیارهایی در رزین ایجاد خواهد شد. از آنجائیکه شیارها بهره جداسازی را کاهش می‌دهد هرگز نبایستی رزین خشک بماند.



۲۰۰ میلی‌لیتر از هر یک از محلولهای پرکلریک اسید ۰/۱ ، ۱/۰ ، ۳/۰ مولار تهیه کنید. این محلولها برای شستشوی کمپلکسهای موردنظر از رزین مورد استفاده قرار خواهند گرفت. ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۳۵M $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ با انحلال $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در محلول پرکلریک اسید ۰/۰۰۱M تهیه کنید. برای آزمایشهای زیر فقط قسمتی از آن به کار خواهد رفت. این محلول باید بلافاصله قبل از جداسازی $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ تهیه شود.





۱- جداسازی یون ترانس تترااگوئودی کلروکروم (III) $\{ trans - [CrCl_2(H_2O)_4]^+ \}$:

در ستون مبادله کاتیون که قبلاً برای این منظور تهیه شده، ۵ میلی‌لیتر از محلول $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$ ، 0.35 M وارد نموده و سطح محلول را هم سطح رزین نمائید. به ستون 0.1 M HClO_4 اضافه کرده و $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$ را به صورت محلول خارج کنید بطوریکه سرعت خروج آن از ستون تقریباً یک قطره بر ثانیه باشد. برای رسم طیف مرئی محلول $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$ تقریباً ۵ میلی‌لیتر آن لازم خواهد بود. در صورتیکه محلول خیلی رقیق باشد طیف آن با ارزش نخواهد بود. بهمین دلیل فقط آن قسمت از محلول خروجی که رنگ نسبتاً تیره‌تر دارد باید برای این منظور جمع‌آوری شود. طیف محلول $trans-[CrCl_2(H_2O)_4]^+$ حاصل را در ناحیه‌ای از طول موج بین ۳۵۰ تا ۶۵۰ نانومتر با بکار بردن سللهایی به عرض یک سانتیمتر در یک اسپکتروفتومتر مرئی رسم کنید. در پایان رزین را همراه با تمامی کمپلکسهای سنگین‌تر باقیمانده بر روی آن دور ریخته و ستون را از نو آماده نمائید.

۲- جداسازی یون پنتا اگوئوکلروکروم (III) $\{ [CrCl(H_2O)_5]^+ \}$:

با حرارت دادن محلول آبی $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$ می‌توان مقدار زیادی از آن را به $[CrCl(H_2O)_5]^+$ تبدیل نمود. ارلن‌مایر حاوی ۱۰ میلی‌لیتر از محلول $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$ ، 0.35 M را در حرارت ۵۰ تا ۵۵ درجه حمام آبی یا در بالای آب داغ برای مدت ۱/۵ دقیقه بچرخانید. بلافاصله به آن ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه کرده و تمام محلول را داخل ستون جدید خالی کنید. بعد از فروکش کردن محلول تا سطح رزین، به ریختن محلول $HClO_4$ ، 0.1 M در ستون تا آنجا که $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$ واکنش داده نشده خارج گردد، ادامه دهید. سپس کمپلکس مورد نظر را با استفاده از $HClO_4$ یک مولار به صورت محلول خارج نمائید. مجدداً حدود ۵ میلی‌لیتر از آن قسمت از کمپلکس را که رنگ تیره‌تر دارد جمع‌آوری کرده و طیف مرئی آن را رسم کنید. رزین را به دور ریخته و ستون جدید را آماده کنید.

۳- جداسازی یون هگزا اکوئوکروم (III) $\{ [Cr(H_2O)_6]^{3+} \}$:

۱۰ میلی لیتر محلول $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$ ، $0.35M$ ، را با ۱۰ میلی لیتر آب مقطر رقیق ساخته و برای ۵ دقیقه آن را بجوشانید. به محلول حاصل $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ، ۱۰ میلی لیتر دیگر آب مقطر اضافه کرده و تا دمای اتاق سرد نمائید. تمام این محلول را درستون ریخته و سطح آن را به سطح رزین برسانید. ابتدا برای خارج ساختن هرگونه $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$ یا $[CrCl(H_2O)_5]^+$ واکنش نداده ستون را با $HClO_4$ یک مولار بشوئید. سپس با استفاده از محلول $HClO_4$ ، $3M$ کمپلکس $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ را به صورت محلول خارج نمائید. تقریباً ۵ میلی لیتر از آن قسمت از کمپلکس را که رنگ تیره تر دارد جمع آوری کرده و طیف مرئی آن را رسم نمائید.

۴- جداسازی $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ، $[CrCl(H_2O)_5]^+$ ، $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$ از یک مخلوط:

در طول زمان تخلیص و شناسایی یونها باتوجه به طیف مرئی هر یک از آنها $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$ در محلول ذخیره اولیه $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$ ، $0.35M$ آکونه می شود.

مقادیر $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ، $[CrCl(H_2O)_5]^+$ ، $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$ موجود در محلول تابع مدت زمانی است که محلول به حال خود رها شده است. همین زمان ممکن است بالغ بر چندین ساعت باشد. در صورتیکه محلول برای تمام شب نگهداری شود فقط $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ایجاد خواهد شد. هدف از این آزمایش این است که تعیین کند کدامیک از کمپلکسهای فوق هم اکنون در محلول حضور دارند. ستون جدیدی از رزین آماده کنید. بعد از رقیق ساختن ۱۰ میلی لیتر محلول $0.35M$ از $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$ با ۱۰ میلی لیتر آب مقطر، آن را در ستون بریزید. ابتدا تمام $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$ را که ممکن است در ستون وجود داشته باشد توسط $HClO_4$ ، $0.1M$ به صورت محلول خارج کنید. قسمتی از محلول را که رنگ تیره تر دارد، برای شناسائی آن توسط طیف مرئی جمع آوری نمائید. سپس $[CrCl(H_2O)_5]^+$ را با استفاده از $HClO_4$ ، $1M$ خارج ساخته و قسمتی از آن را برای تشخیص طیف جمع آوری نمائید. بالاخره با استفاده از $HClO_4$ ، $3M$ هر مقدار $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ که احتمالاً ایجاد شده خارج ساخته و شناسائی نمائید.

با مقایسه طیف اجزاء حاصل در این آزمایش با طیفهائی که برای هر یک از ترکیبات معلوم در قسمت پیش تعیین گردید، می توان حدس زد در حال حاضر کدامیک از کمپلکسها در محلول موجود بوده و کدامیک از این کمپلکسها بیشترین و کمترین مقدار را دارا هستند.

* به سئوالات زیر پاسخ دهید:

۱- باتوجه به تغییر محل جذب نظر خود را نسبت به قدرت میدان لیگاند Cl^- و H_2O بیان کنید.

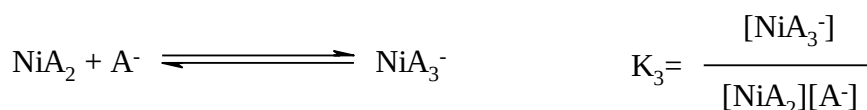
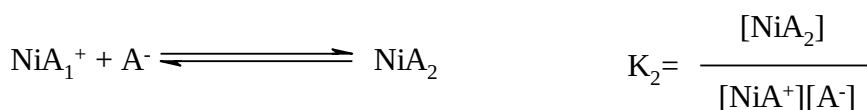
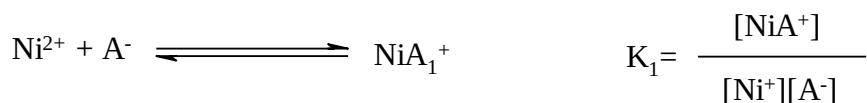
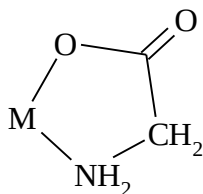
۲- تبدیل $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ به $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ به کمک Cr^{2+} کاتالیز می شود. مکانیسم مناسبی برای آن بنویسید.

۳- چرا از پرکلریک اسید به جای اسید کلریدریک برای شستشوی ستون استفاده می گردد؟

۴- تبدیل $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ به $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ به کمک Hg^{2+} کاتالیز می شود. مکانیسمی برای آن بنویسید.

تعیین ثابت پایداری $[\text{Ni}(\text{glycinate})]^{(2-n)+}$ به کمک pH متر و تعیین pKa و ثابتهای پایداری متوالی

این آزمایش راجع به تعیین ثابت کمپلکسهای $[\text{Ni}(\text{gly})_1]$ و $[\text{Ni}(\text{gly})_2]$ و $[\text{Ni}(\text{gly})_3]$ است که در این کمپلکسها (gly) نشان دهنده یون $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ می باشد که لیگاندی دودندانه ای است و از طریق N و O با کاتیون مرکزی کئوردینانس می دهد، بنابراین تعداد لیگاند درمورد نیکل گلیسینات از ۶ به ۳ می رسد. معمولاً یون گلیسین را برای سادگی با A^- نشان می دهند.



طبق اصل الکترو استاتیک انتظار می رود که وارد شدن یک یون A^- در کمپلکس بار تمام کمپلکس را به علت کم شدن مقدار بار مثبت کاهش دهد بنابراین باید اینطور پیش بینی کرد که $K_1 > K_2 > K_3$ شود و هدف از این آزمایش به دست آوردن K_1, K_2, K_3 به وسیله pH متری است.

روش کار:

ابتدا باید محلولهای زیر به طور دقیق تهیه شود.

- ۱- گلیسین ۰/۴ مولار ۲۰ میلی لیتر
- ۲- پتاسیم نترات ۰/۲ مولار ۲۵۰ میلی لیتر
- ۳- نیتریک اسید ۰/۱ مولار ۱۰۰ میلی لیتر
- ۴- سدیم هیدروکسید ۰/۵ مولار ۱۰۰۰ میلی لیتر

بعد از تهیه محلولها، طبق روش زیر pKa گلیسین را اندازه گیری کنید.

در یک بشر ۵۰۰ میلی لیتری مقدار ۹۰ میلی لیتر آب مقطر و ۱۰۰ میلی لیتر KNO_3 ۰/۲ مولار و ۱۰ میلی لیتر گلیسین ۰/۴ مولار ریخته، الکترودهای استاندارد pH متر را داخل بشر قرار دهید. بشر را روی همزن مغناطیسی قرارداده pH این محلول را از روی pH متر بخوانید. محلول سود ۰/۵ مولار را در بورت ۱۰ میلی لیتری ریخته، سپس یک میلی لیتر سود را هر بار به مقدار ۰/۱ میلی لیتر اضافه کنید، پس از اضافه کردن دو بار سود pH محلول را یادداشت کنید. سپس دو بار یک میلی لیتر سود اضافه کنید تا حجم سود مصرفی به ۸ میلی لیتر برسد. از روی اعدادی که بدست می آورید، pKa گلیسین را از رابطه زیر حساب کنید.

$$\text{pKa} = \text{pH} + \log[\text{HA}] - \log[\text{A}^-]$$

در اینجا غلظت مولی گلیسین $[\text{HA}]$ و غلظت مولی سود اضافه شده $[\text{A}^-]$

pH محلول را طبق جدول زیر به ازاء یک قطره ۰۰۰۰۰ تا ۶ میلی لیتر سود بدست آورید.

pH خوانده شده	حجم سود ۰/۵ مولار اضافه شده

حال برای محاسبه K_1 , K_2 , K_3 باید مطابق روش زیر عمل کرد:

ابتدا محلول گلیسینات ۰/۴ مولار تهیه کنید. برای این منظور ۰/۴ مول از گلیسین خشک را وزن کرده در بالن ژوژه ۱۰۰۰ میلی لیتری بریزید. سپس ۸۰۰ میلی لیتر سود ۰/۵ مولار را در بالن ژوژه ریخته، آنقدر آب مقطر اضافه کنید تا حجم کل محلول به یک لیتر برسد. حال ۱۰ میلی لیتر از محلول گلیسینات ۰/۴ مولار را در یک بورت ۱۰ میلی لیتری ریخته و سپس در یک بشر ۵۰۰ میلی لیتری، ابتدا ۱۰۰ میلی لیتر KNO_3 ۰/۲ مولار، ۱۰ میلی لیتر نیتریک اسید ۰/۱ مولار و ۹۰ میلی لیتر آب مقطر ریخته، آنگاه ۰/۰۰۱ مول نیکل کلراید ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) را وزن کرده و به آن اضافه نمایید. سپس بشر را روی همزن مغناطیسی قرار داده و الکترودها را داخل بشر قرار دهید و در حالیکه محلول محتوی بشر به شدت بهم می خورد pH آن را از روی pH متر بخوانید. سپس از محلول گلیسینات چندین بار و هر بار ۰/۲ میلی لیتر در بشر بریزید و پس از اضافه کردن محلول گلیسینات pH را بخوانید و نتایج را در جدولی مانند جدول زیر تنظیم نمایید.

حجم گلیسینات ۰/۴ مولار	pH

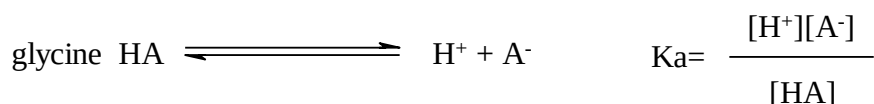
این عمل را آنقدر ادامه دهید تا تمام ۱۰ میلی لیتر گلیسینات مصرف شود. سپس از روی مقادیر به دست آمده به محاسبه K_1 , K_2 , K_3 پردازید. برای محاسبه K ابتدا باید مقدار متوسط $\bar{n}$ یعنی تعداد لیگندهایی را که با یون فلزی Ni^{2+} پیوند تشکیل می دهند، را محاسبه کرد:

$$\bar{n} = \frac{A - (1 + K_a/[H^+])(CH + [OH^-] - [H^+])}{M}$$

غلظت کل نیکل

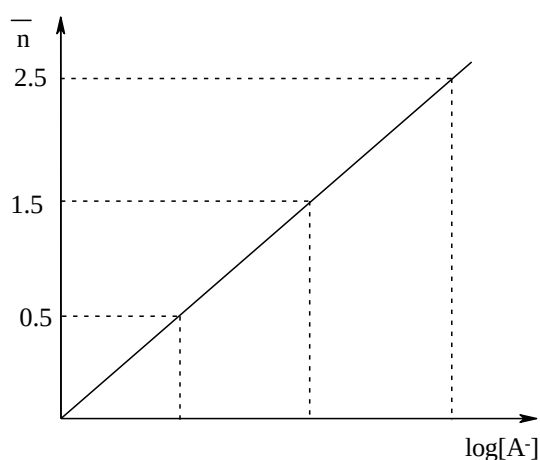
در معادله بالا A غلظت کل گلیسینات در محلول و CH غلظت نیتریک اسید در کل محلول و $[OH^-]$ حاصل از تفکیک آب است، یعنی از رابطه $[OH^-][H^+] = 10^{-14}$ باید استفاده کرد. $[H^+]$ مقداری است که از روی pH متر یادداشت شده است. M غلظت کل نیکل در محلول می باشد.

معادله بالا از ادغام دو معادله زیر بدست می آید.



$$\text{glycine } [A^-] = \frac{K_a}{[H^+]} (CH + [OH^-] - [H^+])$$

در حقیقت غلظت $[A^-]$ و $\bar{n}$ از روی مقادیری که از راه تجربه بدست آمده اند محاسبه می شوند. سپس منحنی $\bar{n}$ را برحسب $\log[A^-]$ رسم کنید.



از روی منحنی بالا می‌توان K_1 , K_2 , K_3 را محاسبه کرد $K_1 = 1/[A^-]$ چون شرط بین $[Ni^{2+}] = [NiA^+]$ این است که تعداد لیگاند به یون فلزی ۱:۲ باشد یعنی $\bar{n} = 1/2$ مقدار $[A^-]$ به ازاء $\bar{n} = 1/2$ از روی منحنی پیدامی‌شود. بدین وسیله می‌توان K_1 را حساب کرد به همین طریق می‌توان به ازاء $\bar{n} = 1/5$ و $\bar{n} = 2/5$ مقادیر $[A^-]$ را پیدا کرده و سپس K_2 , K_3 را حساب کرد.

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

بعد از محاسبه معلوم می‌شود که $K_1 > K_2 > K_3$ است.

تذکر: برای محاسبه n ، مقادیر کل A , CH , $Ka/[H^+]$, $[H^+]$, $[OH^-]$ بدین ترتیب محاسبه می‌شوند.

غلظت مولی گلیسینات اضافه شده $\rightarrow [A^-] + [CH] = \text{کل } A \leftarrow$ غلظت مولی کل گلیسینات

برای محاسبه $[CH]$ و $[A^-]$ در کل محلول و همچنین M غلظت مولی نیکل در کل محلول به طریق زیر عمل کنید. مطابق جدولی که تهیه کرده‌اید pH نقطه اکیوالان و همچنین pH به ازاء ۵ و ۱۰ میلی‌لیتر گلیسینات اضافه شده را بدست آورید. برای مثال $pH = 4.5$ را در نظر گرفته و حجم گلیسینات مصرفی را در این pH یادداشت کنید.

فرض کنید $V = 4 \text{ mL}$ (حجم گلیسینات) است، برای محاسبه $[A^-]$ از رابطه زیر استفاده کنید:

$$[A^-] \times V' = A \times V$$

غلظت مولی گلیسینات اضافه شده در کل محلول: $\leftarrow [A] \times 20.4 = 4 \times 0.4$ غلظت اولیه گلیسین

$\uparrow$
 حجم کل
 محلول

$$10 \times = 20.4 \times [CH] \leftarrow \text{محاسبه } [CH]$$

* به سئوالات زیر پاسخ دهید:

۱- کلیه ایزومرهای فضایی و نوری سه کمپلکس $[Ni(\text{glycinate})_3]^{-1}$, $[Ni(\text{glycinate})_2]$, $[Ni(\text{glycinate})]^+$

را رسم کنید.

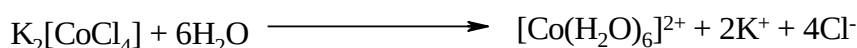
۲- به کار بردن KNO_3 در این آزمایش به چه منظوری است؟

۳- علت اینکه $K_1 > K_2 > K_3$ است را بیان کنید.

تعیین تعداد یون در کمپلکسها با استفاده از هدایت سنجی (Conductometry)

هدایت یک جریان الکتریکی درون یک محلول الکترولیت در حقیقت حرکت و انتقال یون های مثبت به طرف کاتد و یون های منفی به طرف آنود است. بنابراین محلول هایی که شامل یون های متحرک می باشند، می توانند جریان الکتریسته را از خود عبور دهند و محلول هایی که دارای تعداد یون های کم و یا نسبتاً غیرمتحرک هستند، جریان الکتریسته را به طور جزئی هدایت می کنند. میزان هدایت یک محلول به عواملی مانند تعداد یون، اندازه یون، عدد اکسایش یون، درجه حرارت و ویسکوزیته بستگی دارد. ولی اگر همه شرایط را برای استاندارد و مجهول یکسان در نظر بگیریم هدایت فقط تابعی از تعداد یونها خواهد بود.

شرط موفقیت روش هدایت سنجی این است که کمپلکس در محلول پایدار بوده و در حین آزمایش لیگاندهای خود را با حلال جایگزین نکند. مثلاً ترکیب $K_2[CoCl_4]$ که ساختمان چهار وجهی دارد وقتی در آب حل شود انتظار می رود که هدایتی معادل سه یون نشان دهد ولی چون مولکول های آب (حلال) با لیگاندهای کلر جایگزین می شوند، هدایت معادل هفت یون دیده می شود.



بنابراین هدایت چنین کمپلکس هایی را باید در حلال های آلی اندازه گیری کرد.

هدایت یک محلول (L)، عکس مقاومت الکتریکی (R) آن است و واحد آن ohm^{-1} یا mho است.

$$L = \frac{1}{R} \quad (1)$$

هدایت مخصوص (K) عکس مقاومت مخصوص (ρ) است و واحد آن $ohm^{-1}.cm^{-1}$ یا $mho.cm^{-1}$ می باشد و بنابه تعریف هدایت یک سانتیمتر مکعب از محلول است.

$$k = \frac{1}{\rho} \quad (2)$$

به طور کلی رابطه مقاومت را می توان بدین صورت بیان کرد:

R: مقاومت بر حسب ohm

ρ : مقاومت مخصوص بر حسب ohm^{-1}

l: فاصله دو الکترود بر حسب cm

A: سطح مقطع هر الکترود بر حسب cm^2

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (3)$$

طبق تعریف هدایت عکس مقاومت است پس می توان رابطه (۳) را عکس کرد.

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \frac{A}{l} \Rightarrow L = k \cdot \theta \quad (\xi) \quad \theta \text{ ثابت سل بر حسب cm}$$

برای تعیین تعداد یون ها، هدایت مولی یا هدایت اکیوالان محلول کمپلکس را اندازه گیری کرده و سپس با هدایت مولی یا هدایت اکیوالان ترکیبات یونی شناخته شده مقایسه می کنند و تعداد یون موجود در کمپلکس را بدست می آورند. هدایت مولی عبارتست از هدایت یک مول محلول که بین دو الکترود قرار می گیرد و هدایت اکیوالان عبارتست از هدایت یک اکیوالان از محلول که بین دو الکترود قرار می گیرد و اندازه گیری هدایت مولی یا هدایت اکی والان محلول به طور مستقیم غیرممکن است. برای روشن شدن موضوع فرض کنید که یک محلول ۰/۰۱ مولار از X در اختیار باشد و بخواهیم هدایت مولی یا هدایت اکی والان آن را اندازه گیری کنیم، فاصله دو الکترود با سطح مقطع یک سانتیمتر مربع ($A=1\text{cm}^2$) از یکدیگر چقدر باشد تا اینکه هدایت خوانده شده برابر هدایت یک مول محلول باشد؟

$$0.1 \text{ mol} \quad 1000 \text{ cm}^3$$

$$1 \quad V = \frac{1000}{0.01} = 10^5 \text{ cm}^3 \quad X \text{ حجم یک مول محلول}$$

بنابراین فاصله بین دو الکترود با سطح مقطع یک سانتیمتر مربع باید برابر ۱ کیلومتر باشد تا بین این دو الکترود یک مول محلول واقع شود و از نظر عملی چنین چیزی غیرممکن است پس باید اندازه گیری هدایت مولی یا اکی والان به طور غیرمستقیم باشد.

حجم یک مول محلول با مولاریته M برابر است با:

$$\frac{\text{mol}}{M} \quad 1000 \quad V = \frac{1000}{M}$$

از طرفی طبق تعریف هدایت مخصوص عبارتست از هدایت یک سانتیمتر مکعب از محلول پس داریم:

هدایت	هدایت	و یا	هدایت	هدایت
ml	هدایت	(۵)	ml	هدایت
1	k		1	k
$\frac{1000}{M}$	$\Lambda_M = \frac{1000k}{M}$		$\frac{1000}{M}$	$\Lambda_e = \frac{1000k}{N}$

Λ_M : هدایت مولی بر حسب $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$

K: هدایت مخصوص بر حسب $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Λ_e : هدایت اکیوالان بر حسب $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{N}^{-1}$

M: مولاریته بر حسب mol lit⁻¹

N: نرمالیه بر حسب eq lit⁻¹

بنابراین هدایت ویژه اندازه‌گیری شده و طبق روابط فوق هدایت مولی و هدایت اکیوالان بدست می‌آید. حال با مقایسه هدایت مولی اندازه‌گیری شده با مقادیر معلوم که در جدول ذیل آورده شده می‌توان تعداد یون‌ها در کمپلکس مربوط را تعیین کرد.

جدول شماره ۱

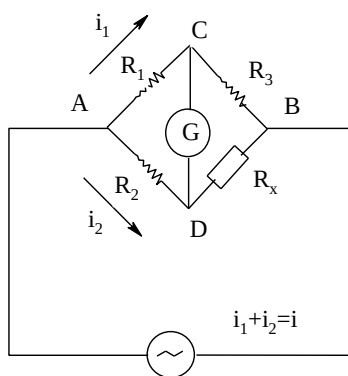
تعداد یون	هدایت مولی $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ 1
۲	۱۱۸-۱۳۱
۳	۲۳۵-۲۷۳
۴	۴۰۸-۴۳۵
۵	۵۶۰

اصطلاح دیگری که به کار می‌رود هدایت در رقت بی‌نهایت (Λ_0) است که برای الکترولیت‌های قوی کاربرد دارد و رابطه خطی بین هدایت اکیوالان و جذر غلظت می‌باشد. حال اگر این خط راست را ادامه دهیم تا غلظت صفر یعنی محور هدایت اکیوالان را قطع کند، در نتیجه هدایت اکیوالان در رقت بی‌نهایت بدست می‌آید، ولی برای الکترولیت‌های ضعیف این رابطه خطی نیست و محاسبه (Λ_0) بدین طریق مشکل به نظر می‌رسد. در رقت بی‌نهایت، نیروهای بین یونی تقریباً صفر است و در نتیجه هدایت کلی برابر می‌شود با مجموع هدایت اکیوالان هر یک از یون‌ها، بنابراین می‌توان نوشت:

$$\Lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-$$

در این رابطه λ_0^+ و λ_0^- به ترتیب هدایت یونی آنیون و کاتیون یک نمک در رقت بی‌نهایت است.

اساس کار دستگاه هدایت‌سنج:



شکل فوق مدار به کار رفته در دستگاه هدایت‌سنج را نشان می‌دهد که درواقع پل وتستون می‌باشد و ما مقاومت مجهول R_x را اندازه‌گیری می‌کنیم. هرگاه جریانی از بین نقاط C و D عبور نکند یعنی گالوانومتر جریان

صفر ($i=0$) را نشان دهد یک تعادلی برقرار است که پتانسیل در نقاط C و D مساویند و چون افت پتانسیل از A تا C و از A به D برابر است می توان نوشت:

$$i_1 R_1 = i_2 R_2 \quad (7)$$

و باز در حال تعادل افت پتانسیل از C تا B و از D تا B برابرند. پس داریم:

$$i_1 R_3 = i_2 R_x \quad (8)$$

با تقسیم روابط 7 و 8 خواهیم داشت:

$$\frac{R_1}{R_3} = \frac{R_2}{R_x} \Rightarrow R_x = R_2 \frac{R_3}{R_1} \quad (9)$$

با معلوم بودن مقادیر R_1 , R_2 و R_3 می توان R_x را بدست آورد که در واقع همان مقاومت سل است که عکس هدایت آن می باشد.

ابتدا باید دستگاه را کالیبره کرد که معمولاً وقتی دستگاه در موقعیت کالیبراسیون (cal) قرار می گیرد به جای R_x یک رئوستا قرار گرفته و با تغییر آن دستگاه کالیبره می شود و بعد از آن دستگاه را در موقعیت اندازه گیری (meas) قرارداده و هدایت محلولهای مختلف را اندازه گیری می کنیم.

برای اندازه گیری هدایت باید توجه داشت که اگر یک جریان مستقیم به کار برده شود مقاومت داخلی سل با زمان تغییر می کند علت این عمل پدیده پلاریزاسیون است که طبق آن تعدادی از یون های مثبت به طرف الکترود منفی حرکت کرده و باعث سهولت عبور جریان از سل می گردد. می توان به کمک یک جریان متناوب با فرکانس چند هزار هرتز از این عمل جلوگیری نمود. نکته دیگر در مورد الکترودهای پلاتین می باشد که سطح هر یک 1 سانتیمتر مربع است و فاصله آنها از یکدیگر 1 سانتیمتر است. تعادل الکتریکی موقعی به طور صحیح برقرار می شود که این الکترودها از پلاتین سیاه پوشیده شده باشد.

ترتیب انجام کار:

۱- تعیین ثابت سل (θ)

ابتدا با استفاده از یک محلول استاندارد که هدایت مخصوص آن معلوم است (مانند KCl) هدایت را

$$\theta = \frac{L}{K} \quad \text{اندازه گیری می کنیم. بدین ترتیب ثابت سل را محاسبه می کنیم.}$$

۲- اندازه گیری هدایت مخصوص (K) محلولهای کمپلکس

هدایت محلول کمپلکس را اندازه گیری کرده و با استفاده از ثابت سل که در مرحله 1 بدست آوردیم هدایت

$$K = \frac{1}{\theta} \quad \text{مخصوص (K) را محاسبه می کنیم.}$$

۳- اندازه‌گیری هدایت مولی یا هدایت اکی‌والان کمپلکس (Λ_e یا Λ_M)

با استفاده از هدایت مخصوص (K)، هدایت مولی یا اکی‌والان کمپلکس را محاسبه می‌کنیم.

$$\Lambda_M = \frac{1000K}{M} \quad \text{یا} \quad \Lambda_e = \frac{1000K}{N}$$

۴- تعیین تعداد یون های کمپلکس

با مقایسه هدایت مولی (Λ_M) با جدول شماره ۱ پی به تعداد یون موجود در کمپلکس می‌بریم.

مثال: هدایت یک محلول ۰/۰۲ مولار KCl در دمای ۲۵ درجه برابر $2/5 \times 10^{-3} \text{ mho}$ می‌باشد و هدایت مخصوص این محلول در همین دما برابر $2/768 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ می‌باشد. هدایت یک محلول کمپلکس با غلظت ۰/۰۱ مولار با همین دستگاه هدایت‌سنج برابر $2/4 \times 10^{-4} \text{ mho}$ است. تعداد یون های این کمپلکس را تعیین کنید.

برای این مثال ۴ مرحله فوق را عمل می‌کنیم:

۱- تعیین ثابت سل (θ):

$$\theta = \frac{L}{K} = \frac{2.5 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1}}{2.768 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}} = 0.903 \text{cm}$$

۲- تعیین هدایت مخصوص کمپلکس (K):

$$K = \frac{L}{\theta} = \frac{2.4 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1}}{0.903 \text{cm}} = 2.658 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

۳- تعیین هدایت مولی:

$$\Lambda_M = \frac{1000K}{M} = \frac{1000 \times 2.658 \times 10^{-4}}{0.001} = 265.8$$

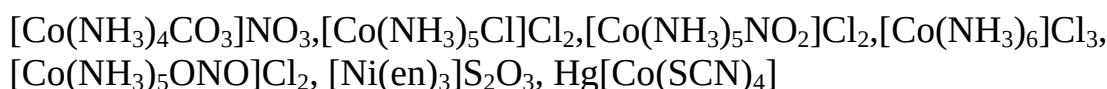
۴- تعیین تعداد یون:

با مقایسه هدایت مولی محاسبه شده و جدول شماره ۱ نتیجه می‌گیریم که کمپلکس از ۳ یون تشکیل شده است.

روش کار:

۱- ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۲ مولار KCl تهیه کنید.

۲- از هریک از کمپلکسهای زیر ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول حدود ۰/۰۰۱ مولار تهیه کنید.



۳- هدایت سنج را طبق توضیحات مربی کالیبره کنید.

۴- پس از شستشوی سل آن را خشک کرده و هدایت محلول KCl و کمپلکسها را بخوانید.

۵- طبق مراحل گفته شده تعداد یون هر کمپلکس را گزارش کنید.

* به سؤالات زیر پاسخ دهید:

- ۱- باتوجه به آزمایش فوق ساختمان فضایی هر کمپلکس را مشخص کنید.
- ۲- آیامی توان هدایت مولی محلول را به طور مستقیم اندازه گیری کرد.
- ۳- چرا در روش هدایت سنجی نمی توان از جریان مستقیم (DC) استفاده نمود.

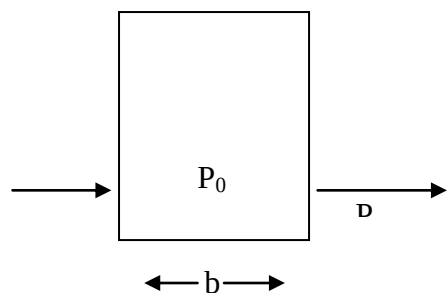
تعیین درصد خلوص کمپلکسهای سیس و ترانس پتاسیم دی اکوئویس (اگزالاتو) کرومات (III) و پتاسیم ترانس دی اکوئویس (اگزالاتو) کرومات (III) به روش اسپکتروفتومتری

ابتدا به طور اجمال به بررسی نورسنجی می پردازیم:

نورسنجی خصوصاً در ناحیه مرئی کاربرد وسیعی دارد چون گونه های آلی و معدنی نور مرئی و ماوراء بنفش را جذب کرده و با اندازه گیری میزان جذب پی به مقدار آن می بریم و از طرفی چون حساسیت این روش زیاد است می توان غلظت های خیلی کم را با آن اندازه گیری کرد. از خصوصیت های دیگر این روش می توان انتخابگری بالای آن را ذکر کرد چرا که طول موج هایی وجود دارند که در آنها فقط یک گونه جذب داشته و بقیه گونه ها مزاحمتی ایجاد نمی کنند و همچنین این روش ساده و سریع توأم با دقت زیاد می باشد.

نور مرئی طول موجهای ۴۰۰ تا ۷۵۰ نانومتر را در برمی گیرد. نور سفید شامل همه این طول موجهاست که توسط منشور یا گریتنینگ تفکیک شده و رنگ های قرمز، نارنجی، زرد، سبز، آبی، نیلی و بنفش را ایجاد می کند.

به طور کلی در نتیجه تأثیر متقابل بین فوتون ها و ذرات جاذب، توان دسته پرتو تابانده شده به نمونه از P_0 به P کاهش می یابد یعنی مقداری از این دسته پرتو تابانده شده جذب می شود. بنابراین هر شیئی یا جسم رنگی طول موجی را جذب کرد و طول موج مکملش را برمی گرداند و رنگی دیده می شود. مثلاً محلول مس (II) سولفات طول موج قرمز را جذب کرده و طول موج آبی را منعکس می کند و ما این محلول را آبی می بینیم. پس اجسامی که به رنگ قرمز دیده می شوند طول موجهای کوتاه (فرکانس و انرژی زیاد) را جذب می کنند و اجسامی که به رنگ آبی دیده می شوند طول موجهای بلند (فرکانس و انرژی کم) را جذب می کنند.



قانون بیر - لامبرت :

وقتی نوری با شدت P_0 به یک سل حاوی محلول برخورد نماید قسمتی از نور توسط محلول جذب و بقیه آن

از محلول عبور می کند و میزان جذب نور به نوع ماده جاذب غلظت ماده جاذب، طول موج نور تابانده شده (λ) و طول سل (b) بستگی دارد.

بر اساس قانون بیر بین شدت نور ورودی P_0 و شدت نور خروجی P و غلظت ماده جاذب رابطه ای بدین شرح وجود دارد.

$$\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = k \int_0^c dc \Rightarrow L_n \frac{P}{P_0} = -kc \Rightarrow P = P_0 e^{-kc} \quad (1)$$

براساس قانون لامبرت میزان کاهش شدت نور عبور داده شده از نمونه بستگی به طول سل (b) دارد.

$$\int \frac{dP}{P} = -k' \int db \Rightarrow L_n \frac{P}{P_0} = -Kb \Rightarrow P = P_0 e^{-k'b} \quad (2)$$

با تلفیق روابط ۱ و ۲ قانون بیر - لامبرت بدست می آید.

$$\ln \frac{P}{P_0} = -abc \Rightarrow \log \frac{P}{P_0} = \frac{-a}{2.303} bc \Rightarrow \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad (3)$$

در این رابطه P_0 شدت نور ورودی، P شدت نور خروجی، ϵ ضریب جذب مولی، b طول سل و c غلظت می باشد.

کسری از تابش ورودی که از محلول عبور کرده است را نسبت عبور (Transmittance) گویند.

$$T = \frac{P}{P_0}$$

$$A = \log \frac{1}{T} = -\log T = \log \frac{P_0}{P} \quad (4) \quad \text{و لگاریتم عکس نسبت عبور } \frac{1}{T} \text{ را جذب گویند.}$$

$$A = \epsilon bc \quad (5) \quad \text{با مقایسه روابط ۳ و ۴ خواهیم داشت:}$$

جذب (A) کمیتی بدون دیمانسیون است. اگر غلظت برحسب مول بر لیتر و b بر حسب سانتی متر باشد ϵ برحسب $\text{lit mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ است که به آن ضریب جذب مولی گویند. ولی اگر غلظت برحسب گرم بر لیتر و b برحسب سانتی متر باشد، ϵ برحسب $\text{lit.gr}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ است که به آن ضریب جذب گویند.

انحرافات و محدودیتهای قانون بیر - لامبرت:

برای قانون بیر - لامبرت سه نوع انحراف وجود دارد.

۱- انحرافات حقیقی: قانون بیر لامبرت فقط در غلظتهای کم ($0.01M$) صادق است، چون تأثیر متقابل بین ذرات در غلظتهای بالا وجود دارد و همچنین چون ضریب جذب مولی ϵ به ضریب شکست بستگی دارد انحرافاتی از قانون بیر - لامبرت مشاهده می شود.

۲- انحرافات شیمیایی: غالباً با انحراف مشهودی از قانون بیر در اثر تجمع، تفکیک و یا واکنش گونه های جاذب باحلال مواجه می شویم. مثلاً محلول های بافر نشده دی کرومات دارای چنین تعادلاتی می باشند.



در بیشتر طول موج ها، ضرایب جذب مولی یون دی کرومات و دو گونه کرومات کاملاً متفاوتند و بنابراین کل جذب هر محلول به نسبت غلظت بین شکل های مونومر و دایمر بستگی دارد. مع ذلک این نسبت با رقیق کردن محلول به طور محسوسی تغییر می کند و سبب انحراف بسیار مشهودی از خطی بودن ارتباط بین جذب و غلظت

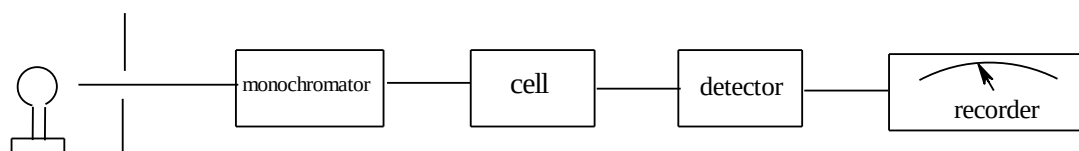
کل کروم می‌شود. با این حال، جذب مربوط به یون دی‌کرومات مستقیماً متناسب با غلظت مولی آن باقی می‌ماند. این مسأله در مورد یون کرومات نیز صادق است. این حقیقت به آسانی می‌تواند توسط اندازه‌گیری‌هایی در محلولهای اسیدی قوی و یا بازی قوی درحالی‌که یکی از این دو گونه اکثریت قاطعی دارد اثبات شود چون این انحرافات نتیجه جابجایی در تعادلات شیمیایی هستند.

دستگاه اسپکتروفتومتر:

دستگاه‌های اسپکتروفتومتر دو نوعند: ۱- تک پرتوی ۲- دو پرتوی ولی به طور کلی هر دستگاه اسپکتروفتومتر از اجزاء کلی زیر تشکیل شده‌اند:

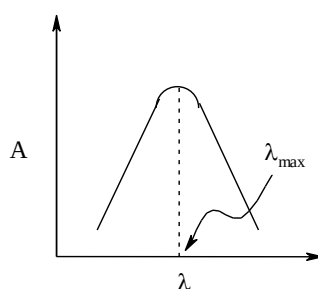
- ۱- منبع تابش نور ۲- تکفام ساز که طول موج انتخابی ما را به طرف نمونه هدایت می‌کند ۳- سل مورد اندازه‌گیری ۴- آشکارساز ۵- ثبات

شمای کلی دستگاه بدین صورت است.



انتخاب طول موج ماکزیم $\lambda_{\max}$

برای اندازه‌گیری جذب باید طول موجی را به جسم تاباند که در آن طول موج، گونه ماکزیم جذب را داشته باشد و وقتی بیشترین جذب را داریم که طول موج ماکزیم را به نمونه بتابانیم پس برای هر اندازه‌گیری باید طول موج ماکزیم را انتخاب کنیم و جذب نمونه‌های مجهول و استاندارد را در این طول موج اندازه‌گیری کنیم. برای بدست آوردن طول موج ماکزیم باید تغییرات جذب بر حسب طول موج را برای نمونه رسم کنیم تا طول موج ماکزیم بدست آید.



برای به کار بردن روش اسپکتروفتومتری برای اندازه‌گیری یک نمونه باید در نظر داشت که اولاً نمونه در طول موج مورد اندازه‌گیری پایدار باشد. ثانیاً رنگ نمونه به حد کافی باشد. ثالثاً جسم کاملاً محلول باشد. رابعاً از قانون بیرلامبرت تبعیت کند.

روش کار:

الف: آماده سازی نمونه‌های کمپلکس

برای اینکه درصد کمپلکس‌های مربوطه را اندازه‌گیری کنیم باید آنها را به گونه‌ای تبدیل کنیم که رنگی بوده و درطول موجی دارای جذب باشد بنابراین بدین طریق عمل می‌کنیم:

۱- به حدود ۰/۰۳ گرم از کمپلکس سیس - پتاسیم دی‌اکوئوایس (اگزالاتو) کرومات (III) که دقیقاً آن را توزین کرده‌اید، ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر و یک گرم $K_2S_2O_8$ داخل بشر اضافه کنید و به مدت ۱۵ دقیقه آن را حرارت داده و پس از سرد شدن آن را در بالن ژوژه ۱۰۰ میلی‌لیتری به حجم برسانید قبل از به حجم رساندن یک پولک پتاس به آن اضافه کنید.

۲- به حدود ۰/۰۳ گرم از کمپلکس ترانس پتاسیم دی‌اکوئوایس اگزالاتو کرومات (III) که دقیقاً آن را توزین کرده‌اید، ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر و یک گرم $K_2S_2O_8$ داخل بشر اضافه کنید و به مدت ۱۵ دقیقه آن را حرارت داده و پس از سرد شدن آن را در بالن ژوژه ۱۰۰ میلی‌لیتری به حجم برسانید و قبل از به حجم رساندن یک پولک پتاس به آن اضافه کنید.

۳- به حدود ۰/۰۳ گرم از کمپلکس پتاسیم تریس (اگزالاتو) کرومات (III) که دقیقاً آن را توزین کرده‌اید ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر و ۰/۸ گرم $K_2S_2O_8$ داخل بشر اضافه کنید و به مدت ۱۵ دقیقه آن را حرارت داده و پس از سرد شدن آن را در بالن ژوژه ۱۰۰ میلی‌لیتری به حجم برسانید و قبل از به حجم رساندن یک پولک پتاس به آن اضافه کنید.

ب) تهیه محلولهای استاندارد:

۱۰۰ میلی‌لیتر محلولهای ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ ppm کرومات (نسبت به کروم) تهیه کنید.

ج) اندازه‌گیری جذب نمونه‌ها:

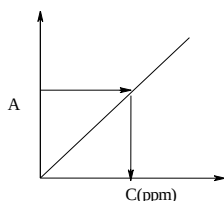
جذب محلول‌های استاندارد و کمپلکس‌ها را به ترتیب از رقیق به غلیظ در طول موج ماکزیمم ۳۷۰nm بخوانید.

د) رسم منحنی کالیبراسیون:

تغییرات جذب محلول‌های استاندارد را نسبت به غلظت رسم کنید.

هـ) تعیین غلظت نمونه‌های مجهول:

اگر جذب کمپلکس‌ها در محدوده جذب محلول‌های استاندارد بود غلظت مجهول‌ها را بدست آورید وگرنه با رقیق کردن نمونه‌ها جذب را در محدوده قرار داده و جذب کمپلکس‌ها را اندازه‌گیری کنید و نهایتاً غلظت آنها را بدست آورید.



و) تعیین درصد خلوص کمپلکس‌ها:

برای تعیین درصد خلوص کمپلکس‌ها مقدار کمپلکس بدست آمده از مقدار نمونه توزین شده اولیه تقسیم کرده و در ۱۰۰ ضرب کنید.

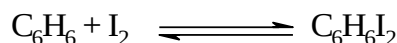
$100 \times (\text{مقدار نمونه توزین شده} / \text{مقدار بدست آمده از طریق آزمایش}) = \text{درصد خلوص}$

* به سئوالات زیر پاسخ دهید.

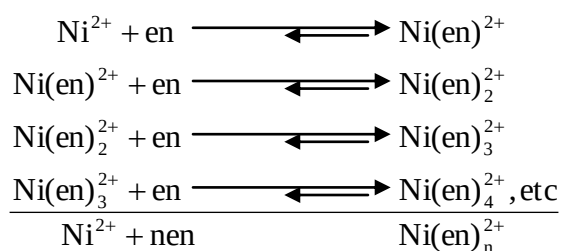
- ۱- درصد خلوص کمپلکس‌ها را تعیین کنید.
- ۲- ضریب جذب مولی کرومات را محاسبه کنید.
- ۳- نقش $K_2S_2O_8$ چیست؟ ساختمان گسترده آن را رسم کنید.
- ۴- چرا یک پولک پتاس به محلول‌ها اضافه کردید؟

تعیین نسبت لیگاند به فلز و ثابت تشکیل کمپلکس $[\text{Ni(en)}_n]^{2+}$ توسط روش اسپکتروفتومتری UV-Vis (به روش جاب Job's Method)

بیشتر مواقع نمی‌توان اجزاء تشکیل دهنده یک محلول را جدا کرده و آنها را بررسی نمود مثلاً مخلوط I_2 و بنزن C_6H_6 در تتراکلریدکربن CCl_4 یک ترکیب رنگی تشکیل می‌دهد که نسبت I_2 و بنزن در آن ۱:۱ می‌باشد که در خارج از محلول بسیار ناپایدار است.



همچنین روی کمپلکس‌های فلزات واسطه نیز مطالعات زیادی انجام گرفته بدون اینکه اجزاء آنها از محلول جدا شوند $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ، $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ، $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ، $[\text{Ni}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ، $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ را تشکیل می‌دهند ولی تاکنون فقط کمپلکس $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ را جدا کرده و شناسایی نموده‌اند. بررسی‌های پتانسیومتری و اسپکتروفتومتری وجود دیگر ترکیبات را در محلول به طور مشکوک نشان داده‌اند و باوجود این، کمپلکس‌ها جدا نشده‌اند، ولی نمی‌توان همیشه اثرات متقابل آنها را ضعیف دانست. اگر تأثیر متقابل یون نیکل Ni^{2+} و اتیلن دی‌آمین en یعنی سیستم $\text{Ni}^{2+}\text{-en}$ را در نظر بگیریم ملاحظه می‌شود که یک سری از کمپلکس‌های Ni(en)^{2+} ، Ni(en)_2^{2+} ، Ni(en)_3^{2+} ، Ni(en)_4^{2+} و غیره می‌تواند در محلول تشکیل شود. پس اگر بخواهیم یکی از ترکیبات مورد نظر که نمی‌توانیم آن را از بقیه گونه‌ها جدا نموده را تعیین کنیم باید توسط روش خاصی این عمل انجام شود. تعادل بین Ni^{2+} و en به قرار زیر است:



از روی مقادیر ثابت تعادل می‌توان گونه‌های غالب موجود در محلول را تعیین کرد. بنابراین اگر $K_2 > K_1$ باشد کمپلکس Ni(en)^{2+} در محلول وجود نخواهد داشت و اگر $K_3 > K_2, K_1$ باشد گونه Ni(en)_2^{2+} ، Ni(en)_3^{2+} در محلول وجود نخواهد داشت، پس باید ثابت تشکیل کمپلکس K_f و n تعداد لیگاند شرکت کننده در کمپلکس را بدست آورد.

که برای این منظور سه روش وجود دارد که عبارتند از:

- (۱) روش تغییرات پیوسته یا روش جاب (Continuous variation Method or Job's Method)
- (۲) روش نسبت مولی (Mole Ratio Method)
- (۳) روش نسبت ضریب زوایه ها (Slope Ratio Method)

(۱) روش تغییرات پیوسته یا روش جاب:

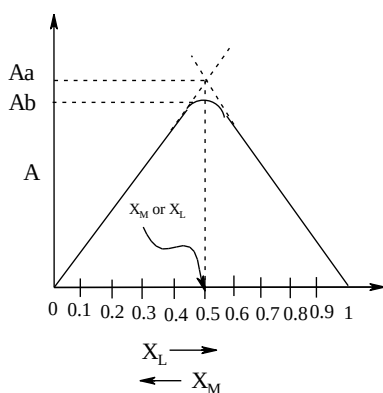
این روش برای تعیین نسبت لیگاند به فلز و ثابت تشکیل کمپلکس ها به کار می رود. واکنش بین فلز M و لیگاند L منجر به تشکیل کمپلکس M_mL_n خواهد شد.



در این روش فرض بر آن است که در طول موج مورد آزمایش فلز M و لیگاند L هیچکدام دارای جذب نبوده و تنها کمپلکس تشکیل شده جذب خواهد داشت یعنی:

$$\varepsilon_M = \varepsilon_L = 0, \varepsilon_{M_mL_n} > 0$$

بدین ترتیب یک سری محلول با نسبت مول های لیگاند به فلز و یا برعکس فلز به لیگاند متفاوت تهیه می کنند به طوری که مجموع مول های فلز و لیگاند در آن ثابت باشد و سپس جذب هر یک از محلول ها را در طول موج ثابت و بخصوصی اندازه گیری می کنند و تغییرات جذب مشاهده شده را برحسب جزء مولی لیگاند یا فلز رسم کرده و از روی آن نسبت لیگاند به فلز و ثابت تشکیل کمپلکس را بدست می آورند. منحنی زیر شمای کلی آنرا نشان می دهد.



منحنی شماره ۱

A_a : جذب کمپلکس وقتی که ثابت تشکیل آن بی نهایت باشد یعنی واکنش (۱) صد درصد به سمت راست پیش رفته باشد.

A_b : جذب کمپلکس در حال تعادل با فلز و لیگاند است.

X_L : جزء مولی لیگاند

X_M : جزء مولی فلز

محل تقاطع خط عمود و محور X ها جزء مولی لیگاند یا فلز را در کمپلکس نشان می دهد.

برای تهیه محلول های با جزء مولی متفاوت لیگاند و فلز از محلول های لیگاند و فلز با غلظت یکسان (فرضاً a مولار) استفاده می کنیم در این صورت جزء حجمی برابر جزء مولی می شود. یعنی حجم های متفاوت از لیگاند و فلز را مخلوط کرده به طوری که حجم کل ثابت باشد.

$$[M] = [L] = a \text{ مولار} \quad (۱) \quad V_t = V_M + V_L \quad (۳)$$

$$n_t = n_M + n_L \quad (۴) \quad X_t = X_M + X_L \quad (۵)$$

[M] و [L] غلظت فلز و لیگاند

V_L و V_M حجم های فلز و لیگاند و V_t حجم کل

n_L و n_M تعداد مول های فلز و لیگاند و n_t تعداد کل مول ها

X_L و X_M جزء مولی فلز و لیگاند

چرا جزء حجمی برابر جزء مولی است؟ جزء مولی عبارتست از تعداد مول های آن جزء تقسیم بر تعداد کل مول ها پس داریم:

$$X_L = \frac{n_L}{n_t} = \frac{V_L \cdot [L]}{V_L [L] + V_M [M]} = \frac{V_L \cdot a}{V_L \cdot a + V_M a} = \frac{V_L}{V_L + V_M} = \frac{V_L}{V_t} \quad (6)$$

$$X_M = \frac{n_M}{n_t} = \frac{V_M [M]}{V_L [L] + V_M [M]} = \frac{V_M a}{V_L a + V_M a} = \frac{V_M}{V_L + V_M} = \frac{V_M}{V_t} \quad (7)$$

تعیین نسبت لیگاند به فلز در کمپلکس ها :

در این روش تعدادی محلول تهیه می شود به گونه ای که تعداد مول های فلز به اضافه تعداد مول های لیگاند در آنها ثابت است و فقط جزء مولی محلول ها متفاوت می باشد بنابراین غلظت تجزیه ای فلز و لیگاند قبل از واکنش در هر محلول به این صورت است:

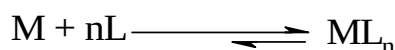
$$[M] = a \cdot X_M = a(1 - X_L) \quad (8) \quad [L] = a \cdot X_L \quad (9)$$

پس از واکنش اگر مقدار کمپلکس تشکیل شده را با C_3 نشان دهیم و غلظت فلز در حال تعادل C_1 و غلظت لیگاند در حال تعادل C_2 باشد خواهیم داشت:

$$C_1 = a(1 - X_L) - C_3 \quad (10)$$

$$C_2 = aX_L - nC_3 \quad (11)$$

اگر در معادله (۱)، $m = 1$ باشد خواهیم داشت:



$$K_f = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = \frac{C_3}{C_1 C_2^n}$$

$$a(1 - X_L) \quad aX_L \quad 0$$

$$a(1 - X_L) - C_3 \quad aX_L - nC_3 \quad C_3$$

غلظت های تعادلی قبل از واکنش

غلظت های تعادلی

در نتیجه مقدار C_3 برابر زیر خواهد بود:

$$C_3 = K_f C_1 C_2^n$$

همانطور که قبلاً متذکر شدیم در این طول موج لیگاند و فلز جذب نداشته و فقط کمپلکس جذب دارد.

($\varepsilon_M = \varepsilon_L = 0$, $\varepsilon_M L_n > 0$) پس اگر تغییرات جذب را نسبت به جزء مولی لیگاند X_L رسم کنیم در نقطه

$$A_M L_n = \varepsilon_3 b c_3 \quad \text{ماکزیمم منحنی خواهیم داشت.}$$

$$\frac{dA_M L_n}{dX_L} = 0 \Rightarrow \frac{d(\varepsilon_3 b c_3)}{dX_L} = 0 \Rightarrow \frac{dc_3}{dX_L} = 0 \quad (13)$$

اگر از روابط ۱۰ و ۱۱ و ۱۲ نسبت به X_L مشتق‌گیری کنیم، خواهیم داشت:

$$\frac{dC_1}{dX_L} = -a - \frac{dC_3}{dX_L} = -a \quad (14)$$

$$\frac{dC_2}{dX_L} = a - n \frac{dC_3}{dX_L} = a \quad (15)$$

$$\frac{dC_3}{dX_L} = K_f \left[C_2^n \frac{dC_1}{dX_L} + n C_1 C_2^{n-1} \frac{dC_2}{dX_L} \right] = 0 \quad (16)$$

در رابطه ۱۶ به جای $\frac{dC_2}{dX_L}$, $\frac{dC_1}{dX_L}$, $\frac{dC_3}{dX_L}$ از روابط ۱۳ و ۱۴ و ۱۵ جایگزین می‌کنیم.

$$(17) \quad -aC_2^n + an_1 C_1 C_2^{n-1} = 0 \Rightarrow aC_2^n = anC_1 C_2^{n-1}$$

طرفین رابطه ۱۷ را بر aC_2^{n-1} تقسیم می‌کنیم، خواهیم داشت:

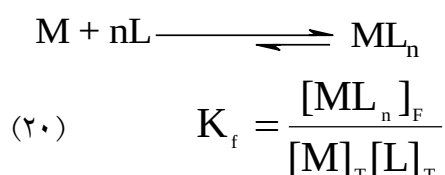
$$(18) \quad C_2 = nC_1$$

به جای C_1 و C_2 از روابط ۱۰ و ۱۱ جایگزین می‌کنیم.

$$(19) \quad aX_L - nC_3 = na(1 - X_L) - nC_3 \Rightarrow aX_L = na(1 - X_L) \Rightarrow n = \frac{X_L}{1 - X_L}$$

تعیین ثابت تشکیل کمپلکس K_f

فلز M و لیگاند L طبق معادله زیر با یکدیگر واکنش داده و تشکیل کمپلکس می‌دهند که ثابت تشکیل کمپلکس عبارتست از:



در رابطه فوق $[ML_n]_F$ غلظت کمپلکس تشکیل شده و $[M]_T$ و $[L]_T$ به ترتیب غلظت تعادلی فلز و لیگاند را نشان می‌دهد که باید این غلظتها را براساس کمیت‌های معلوم که از منحنی جذب برحسب X_L بدست آوردیم محاسبه کنیم.

غلظت تعادلی کمپلکس $[ML_n]_f$

در صورتی که ثابت تشکیل بی نهایت باشد در نقطه ماکزیمم جذب، فلز و لیگاند کاملاً به کمپلکس تبدیل شده است، در این صورت جذب برابر A_a خواهد بود، ولی اگر سیستم تعادلی باشد جذب برابر A_b است بنابراین داریم:

$$(21) \quad A_b = \varepsilon_b [ML_n]_f \quad (22) \quad A_a = \varepsilon_b C_M L_n$$

دو رابطه فوق را بر هم تقسیم می کنیم:

$$(23) \quad \frac{A_b = \varepsilon_b [ML_n]_f}{A_a = \varepsilon_b C_M L_n} \Rightarrow [ML_n]_f = \frac{A_b}{A_a} C_{ML_n}$$

C_{ML_n} غلظت تجزیه ای کمپلکس است وقتی که واکنش صد درصد کامل باشد یعنی همه فلز به کمپلکس تبدیل شده است پس غلظت کمپلکس همان غلظت تجزیه ای فلز است.

$$(24) \quad C_{ML_n} = \frac{V_M \cdot a}{V_t} = X_M \cdot M = (1 - X_L) a$$

با جایگزین کردن رابطه ۲۴ در رابطه ۲۳ خواهیم داشت:

$$(25) \quad [ML_n]_f = \frac{A_b}{A_a} (1 - X_L) a$$

غلظت تعادلی فلز $[M]_T$

غلظت تعادلی فلز برابر با غلظت اولیه فلز منهای آن مقداری از فلز که به کمپلکس تبدیل شده است

$$[M]_T = [M] - [ML_n]_f$$

$$[M]_T = \frac{V_M a}{V_t} - [ML_n]_f = X_M a - [ML_n]_f = (1 - X_L) a - [ML_n]_f$$

به جای $[ML_n]_f$ از رابطه ۲۵ جایگزین می کنیم، خواهیم داشت:

$$(26) \quad [M]_T - (1 - X_L) a - \frac{A_b}{A_a} (1 - X_L) a \Rightarrow [M]_T = (1 - X_L) \left(1 - \frac{A_b}{A_a}\right) a$$

غلظت تعادلی لیگاند $[L]_T$

غلظت تعادلی لیگاند برابر با غلظت اولیه لیگاند منهای n برابر غلظت کمپلکس تولید شده است.

$$[L]_T = [L] - n[ML_n]_f = \frac{V_L \cdot a}{V_t} - n[ML_n]_f = X_L a - n[ML_n]_f$$

به جای $[ML_n]_f$ از رابطه ۲۵ جایگزین می کنیم.

$$(27) \quad [L]_T = X_L a - n \left[\frac{A_b}{A_a} (1 - X_L) a \right] \Rightarrow [L]_T = [X_L - n(1 - X_L) \frac{A_b}{A_a}] a$$

روابط ۲۵، ۲۶، ۲۷ را در رابطه ۲۰ قرار می‌دهیم، خواهیم داشت:

$$(28) \quad K_f = \frac{\frac{A_b}{A_a}}{\left(1 - \frac{A_b}{A_a}\right) \left[(X_L - n(1 - X_L) \frac{A_b}{A_a}) a \right]^n}$$

روش بدست آوردن منحنی:

در روش جاب $Ni(en)_n^{2+}$ بدون در نظر گرفتن وجود $Ni(en)^{2+}$ و گونه های دیگر در محلول شناسایی می‌شود و از آنجائی که طول موج ماکزیمم λ_{max} ، مربوط به موقعی است که ماکزیمم مقدار $Ni(en)_n^{2+}$ در محلول موجود بوده و کمپلکس بیشترین جذب را دارا باشد، پس می‌توان n را در کمپلکس تعیین نموده و ترکیب کمپلکس تشکیل شده در هر محلول را تشخیص داد.

نکته مهمی که باید در روش جاب مورد توجه قرار داد این است که در این روش ما فرض کردیم که فلز و لیگاند در طول موج مورد اندازه‌گیری جذب نداشته باشد ($\epsilon_1 = \epsilon_2 = 0$)، ولی اگر فلز و لیگاند جذب داشته باشند جذب اندازه‌گیری شده برابر مجموع کمپلکس، فلز و لیگاند باقیمانده می‌باشد.

$$(29) \quad A_{meas} = (\epsilon_1 C_1 + \epsilon_2 C_2 + \epsilon_3 C_3) b$$

A_{meas} : جذب اندازه‌گیری شده

مجموع جذب فلز و لیگاند برابر است با:

$$(30) \quad A_{M+L} = [\epsilon_1 a (1 - X_L) + \epsilon_2 a X_L] b$$

بنابراین جذب اندازه‌گیری شده را باید اصلاح کرد.

$$(31) \quad A_{corr} = A_{meas} - A_{M+L} = [\epsilon_1 C_1 + \epsilon_2 C_2 + \epsilon_3 C_3 + \epsilon_2 a (1 - X_L) - \epsilon_2 a X_L] b$$

A_{corr} : جذب اصلاح شده

$$(32) \quad A_{corr} = A_{meas} - [\epsilon_1 a (1 - X_L) + \epsilon_2 a X_L] b$$

در این آزمایش چون اتیلن دی‌آمین در ناحیه مورد اندازه‌گیری جذب ندارد لذا $\epsilon_2 = 0$ بوده پس داریم:

$$(33) \quad A_{corr} = A_{meas} - \epsilon_1 a b (1 - X_L)$$

و از طرفی جذب فلز با غلظت a مولار برابر $A_M = \epsilon_1 a b$ می‌باشد که با جایگزینی در رابطه ۳۳ داریم:

$$(34) \quad A_{corr} = A_{meas} - (1 - X_L) A_M$$

پس اگر تغییرات A_{corr} را برحسب X_L رسم کنیم و دو ساق منحنی را ادامه دهیم یک منحنی شبیه منحنی ۱ بدست می‌آید که از روی آن A_a و A_b و X_L را بدست آورده و با استفاده از روابط ۱۹ و ۲۸ نسبت لیگاند به فلز ثابت تشکیل کمپلکس را بدست می‌آوریم.

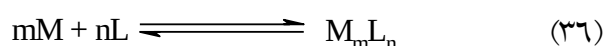
(۲) روش نسبت‌های مولی

در این روش تعدادی محلول با غلظت تجزیه‌ای ثابت از فلز و غلظت‌های متغیر از لیگاند تهیه کرده و سپس تغییرات جذب را براساس نسبت‌های مولی (که همان نسبت مولاریته هاست) رسم می‌کنیم.

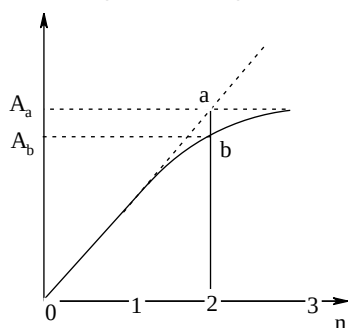
$$n = \frac{\frac{[L]}{[M]}}{\frac{\frac{\text{mol}}{\text{lit}}}{\frac{\text{mol}}{\text{lit}}}} \quad (35)$$

در این روش فرض می‌کنیم که فلز و لیگاند در طول موج انتخابی جذب نداشته و فقط کمپلکس جذب داشته باشد (درغیراین صورت محاسبات باید اصلاح شود).

$$\varepsilon_M = \varepsilon_L = 0 \Rightarrow \varepsilon_M L_n > 0$$



اگر $m = 1$ باشد با رسم تغییرات جذب برحسب نسبت مولی یک منحنی بدین شکل بدست می‌آید.



منحنی شماره ۲

با برون‌یابی امتداد دو ساق منحنی نقطه a بدست می‌آید با رسم عمود از این نقطه به محور X ، منحنی در نقطه b قطع می‌شود، از طرفی نسبت استوکیومتری بین فلز و لیگاند بدست می‌آید.

مثلاً اگر $n=2 \Leftarrow$ کمپلکس ML_2 ، با استفاده از جذب‌های بدست آمده و غلظت‌های تجزیه‌ای و نسبت مولی، ثابت تشکیل کمپلکس را بدست می‌آوریم:

$$[ML_n] = \frac{A_b}{A_a} M \quad (37)$$

$$(38) \quad [M] = M - [ML_n] = M(1 - \frac{A_b}{A_a})$$

$$(39) \quad [L] = L - n[ML_n] = L - nM(\frac{A_b}{A_a})$$

روابط ۳۷، ۳۸، ۳۹ را در معادله K_f جایگزین می‌کنیم:

$$K_f = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = \frac{\frac{A_b}{A_a} M}{M(1 - \frac{A_b}{A_a})(L - nM \frac{A_b}{A_a})^n}$$

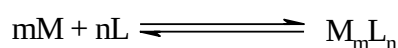
از طرفی داریم $L = nM$ که در رابطه قرار می‌دهیم.

$$K_f = \frac{\frac{A_b}{A_a}}{(1 - \frac{A_b}{A_a})(1 - \frac{A_b}{A_a})^n (nM)^n}$$

$$(40) \quad K_f = \frac{\frac{A_b}{A_a}}{(1 - \frac{A_b}{A_a})^{n+1} (nM)^n}$$

۳) روش نسبت ضریب زاویه‌ها

این روش تنها برای تعیین نسبت لیگاند به فلز به کار می‌رود و ثابت تشکیل کمپلکس را نمی‌توان به این روش بدست آورد و همچنین فرض بر این است که در طول موج مورد اندازه‌گیری فقط کمپلکس جذب داشته ولی لیگاند و فلز جذب ندارند.



این روش شامل دو مرحله است:

۱- محلولهایی با غلظت متغیر فلز M و مقادیر اضافی لیگاند L

در این روش یک سری محلول ساخته می‌شود که در آن‌ها غلظت لیگاند خیلی زیاد و ثابت خواهد بود. سپس به محلول‌ها مقادیر مختلف فلز اضافه می‌شود. باتوجه به اینکه غلظت لیگاند خیلی زیادتر از حد استوکیومتری واکنش می‌باشد پس در هیچکدام از محلول‌ها غلظت لیگاند محدودکننده تشکیل کمپلکس نخواهد بود و غلظت کمپلکس تشکیل شده متناسب با غلظت فلز خواهد بود. باتوجه به اینکه غلظت لیگاند زیاد است طبق اصل

لوشاتلیه می‌توان در نظر گرفت که تمامی فلز می‌تواند به کمپلکس تبدیل شود و غلظت باقیمانده فلز در محلول به سمت صفر میل کند. بنابراین غلظت کمپلکس تشکیل شده در هر محلول از رابطه روبرو بدست می‌آید.

$$(۴۱) \quad [M_m L_n] = \frac{[M]}{m}$$

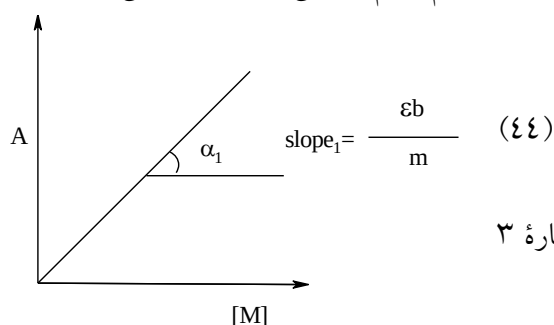
با توجه به اینکه تنها گونه جاذب در محلول، کمپلکس خواهد بود بنابراین جذب هر محلول از رابطه زیر تبعیت خواهد کرد.

$$(۴۲) \quad A = \epsilon b [M_m L_n]$$

با جایگزین معادله ۴۱ در ۴۲ داریم:

$$(۴۳) \quad A = \frac{\epsilon b}{m} [M]$$

اگر تغییرات جذب را براساس غلظت تجزیه‌ای فلز $[M]$ رسم کنیم منحنی زیر بدست می‌آید:



۲- محلول‌هایی با غلظت‌های متغیر لیگاند L و مقادیر اضافی فلز M

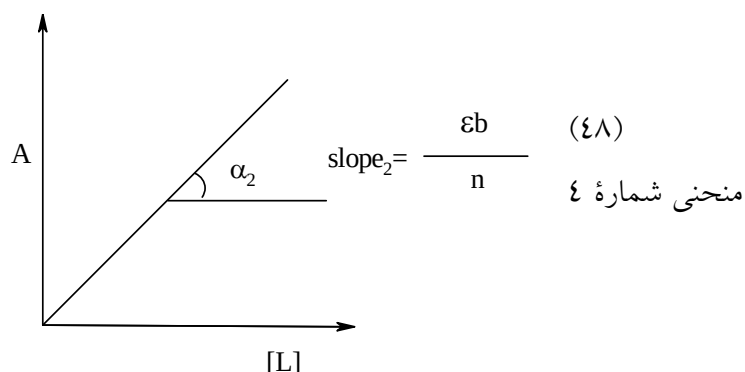
در این روش یک سری محلول تهیه می‌کنیم که در آن‌ها غلظت فلز خیلی زیاد و ثابت بوده و غلظت لیگاند در محلول‌ها متفاوت باشد. در این حالت غلظت کمپلکس تهیه شده متناسب با غلظت لیگاند در محلول خواهد بود و از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$[M_m L_n] = \frac{[L]}{n}$$

$$A = \epsilon b [M_m L_n] \quad (۴۶) \quad \text{جذب این محلول برابر است با:}$$

$$A = \frac{\epsilon b}{n} [L] \quad (۴۷) \quad \text{با جایگزین کردن معادله ۴۵ در ۴۶ خواهیم داشت:}$$

با ترسیم جذب A برحسب غلظت لیگاند $[L]$ منحنی زیر بدست می‌آید.



با تقسیم معادله 44 بر 48 خواهیم داشت:

$$\frac{\text{slop}_1}{\text{slop}_2} = \frac{\frac{\epsilon b}{m}}{\frac{\epsilon b}{n}} \Rightarrow \frac{\text{slop}_1}{\text{slop}_2} = \frac{n}{m}$$

بنابراین نسبت استوکیومتری لیگاند به فلز بدست می آید.

وسایل و مواد موردنیاز:

مواد لازم: ۱- محلول نیکل سولفات ۰/۴ مولار ۲- محلول اتیلن دی آمین ۰/۴ مولار

وسایل: ۱- ده عدد بشر ۵۰ میلی لیتری ۲- دو عدد بورت ۳- دستگاه اسپکتروفتومتر

روش کار:

۱- ده عدد بشر را تمیز توسط آب مقطر شستشو داده و در آنها به ترتیب ۰، ۳، ۶، ۹، ۱۲، ۱۵، ۱۸، ۲۱، ۲۴ و ۲۷ میلی لیتر اتیلن دی آمین ۰/۴ مولار و ۳۰، ۲۷، ۲۴، ۲۱، ۱۸، ۱۵، ۱۲، ۹، ۶، ۳ نیکل ۰/۴ مولار اضافه کنید. حال محلول هایی را در اختیار دارید که جزء مولی لیگاند به ترتیب ۰، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶، ۰/۷، ۰/۸ و ۰/۹ می باشد.

۲- دستگاه اسپکتروفتومتر را روشن کرده و باتوجه به راهنمایی مربی جذب محلول های فوق را در طول

موج های ۵۴۵، ۵۳۰، ۵۷۸، ۶۲۲، ۶۴۰ نانومتر بخوانید.

۳- تغییرات جذب اصلاح شده A_{corr} را نسبت به X_L برای هر طول موج، رسم کنید.

۴- نسبت لیگاند به فلز n و ثابت تشکیل کمپلکس را برای هر طول موج محاسبه کنید.

* به سؤالات زیر پاسخ دهید:

۱- ساختمان کمپلکس های مختلف Ni(en)_n^{2+} را رسم کنید. رابطه en و H_2O را از نظر قدرت لیگاند چگونه توجیه می کنید.

۲- شکل منحنی A_{corr} نسبت به X_L را در حالت های زیر رسم کنید: $\epsilon_3 < \epsilon_1 + \epsilon_2 - b$ $\epsilon_3 > \epsilon_1 + \epsilon_2 - a$

۳- باتوجه به رابطه ۳۱ نشان دهید که هر وقت C_3 ماکزیمم است مقدار A_{corr} نیز ماکزیمم است.

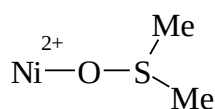
۴- علت اختلاف n و K_f در طول موج های مختلف را بنویسید.

λ \ X_L	۰	۰/۱	۰/۲	۰/۳	۰/۴	۰/۵	۰/۶	۰/۷	۰/۸	۰/۹	A_{corr}	n	K_f
۵۳۰													
۵۴۵													
۵۷۸													
۶۲۲													
۶۴۰													

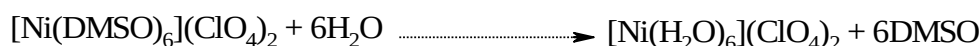
بررسی آکواسیون یون کمپلکس $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$

و سینتیک واکنش و طیف UV - Vis آن

وجود تعداد زیادی از کمپلکس های کئوردینه شده حاوی لیگاند H_2O ما را به این نتیجه گیری سوق می دهد که ممکن است در برخی حالات H_2O به آسانی جانشین لیگاند های کئوردینه شده ضعیف تر شود و دی متیل سولفوکسید (DMSO) از آن جمله لیگاند هاست. به هر حال در غیاب H_2O ، DMSO با یون های فلزات



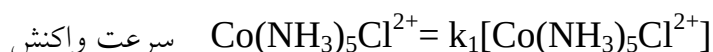
واسطه مانند Ni^{2+} کمپلکس هایی که در آن کئوردیناسیون از طریق اتم اکسیژن بصورت انجام می گیرد، تشکیل می دهد. ولی در حضور آب، DMSO به سهولت از فضای کئوردیناسیون خارج شده و جای خود را به H_2O می دهد.



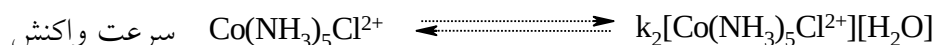
به همین ترتیب ممکن است لیگاندهای نوع دیگر از سایر کمپلکس ها به این نوع واکنش استخلافی منجر شود. در این آزمایش سینتیک واکنش استخلافی Cl^- توسط H_2O در محیط اسیدی بررسی خواهد شد.



واکنش های استخلافی معمولاً طی مکانیسم های مختلفی صورت می گیرند و در وهله اول می توان مکانیسم واکنش را از نوع D (Dissociative) فرض نمود. در این صورت، مرحله شکستن پیوند Co-Cl مرحله تعیین کننده سرعت خواهد بود. در تعقیب چنین مکانیسمی محل کئوردیناسیون خالی شده، در کمپلکس به سرعت توسط یک مولکول H_2O اشغال خواهد شد. مکانیسم A (Associative) با حمله یک مولکول H_2O به کمپلکس Co^{3+} و تشکیل حد واسطه با عمر کوتاه با هفت لیگاند کئوردینه شده که سریعاً با از دست دادن Cl^- به محصول نهائی منتهی می شود، انجام می گیرد. گرچه این دو مکانیسم از هر نظر اختلاف زیادی با یکدیگر دارند ولی اگر واکنش که در آن آب به عنوان حلال باشد صورت گیرد تعیین اختلاف بین آن دو عملاً به طور تجربی غیرممکن خواهد بود. در مکانیسم D قانون سرعت درجه یک پیش بینی می شود.



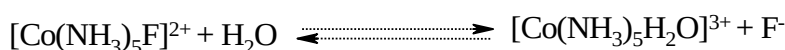
که در معادله فوق k_1 ثابت سرعت درجه یک می باشد در مکانیسم A بطور کلی قانون سرعت درجه دو صادق است.



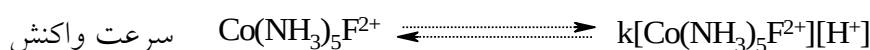
ولی اگر H_2O خود نقش حلال نیز داشته باشد تغییر دادن غلظت آن عملاً مقدور نخواهد بود، از این رو غیرممکن است بتوان مشخص نمود که آیا واکنش بستگی به غلظت H_2O دارد یا نه؟ برای توجیه آن باید متوجه این نکته باشیم که مقدار H_2O در نقش نوکلئوفیل در مقایسه با غلظت $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ بسیار قابل توجه بوده و اصولاً مقادیر ناچیزی از H_2O در واکنش حقیقی به مصرف می‌رسد. به طوریکه اساساً می‌توان فرض کرد غلظت H_2O در طول واکنش ثابت باقی می‌ماند. با این مقدمه می‌توان قانون سرعت را در تجربه به صورت زیر بیان نمود:

$$\text{سرعت} = K_{obs}[Co(NH_3)_5Cl^{2+}]$$

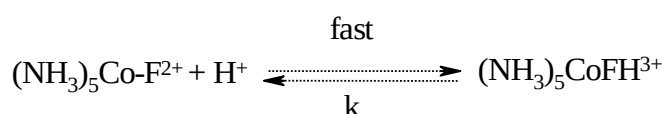
در اینجا $k_{obs}=k_2[H_2O]$ می‌باشد. به طور تجربی چنین به نظر خواهد رسید که واکنش از قانون سرعت درجه یک پیروی می‌نماید. ولی در واقع ممکن است واکنش طی یک واکنش A به انجام برسد. مسأله تمایز بین مکانیسمهای A و D در واکنشهای اکواسیون در حلال آب تاکنون به طور قانع کننده‌ای حل نشده است در سومین مکانیسمی که می‌توان برای واکنش های آکواسیون فرض نمود، استفاده از اسید در نقش کاتالیزور است. نمونه‌ای از این نوع واکنش ها را می‌توان در زیر مشاهده کرد:



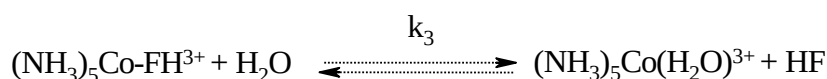
برای این واکنش قانون سرعت تجربی عبارتست از:



ظاهراً نقش اسید به عنوان کاتالیزور، اضافه شدن H^+ به F^- کنوردینه شده می‌باشد.



چنین به نظر می‌رسد که در نتیجه پروتونه شدن F^- کنوردینه شده پیوند Co-FH تضعیف می‌گردد. پس می‌توان فرض کرد، درحالی که پروتون، F^- را به صورت HF بیرون می‌کشد، در همان حال جای خالی گروه کنوردینه شده به سرعت به وسیله یک مولکول H_2O اشغال می‌شود.



در صورتیکه این مرحله نهائی، مرحله تعیین کننده سرعت باشد باتوجه به این مکانیسم قانون سرعت را می‌توان به صورت زیر پیش‌بینی نمود:

$$\text{سرعت واکنش} \quad [Co(NH_3)_5F]^{2+} = k'_3 k [Co(NH_3)_5F^{2+}][H^+]$$

این همان عبارتی است که به طور تجربی نیز مشاهده شده است. تنها فرق در عبارت های این مکانیسم ثابت سرعت تجربی k می باشد که با حاصل ضرب ثابت تعادل K در ثابت سرعت مرحله تعیین کننده سرعت k_3 برابر است:

$$k = k_3 K$$

اگر کسی بخواهد ثابت سرعت k_3 را اندازه گیری کند باید امکانات آزمایشگاهی دیگری برای اندازه گیری ثابت تعادل K در دسترس داشته باشد تا بدین ترتیب بتواند k_3 را از عبارت گفته شده در بالا محاسبه نماید. در این آزمایش سرعت آکواسیون $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ در غلظت های مختلفی از H^+ اندازه گیری و نتایج حاصل به شکل قانون سرعت بیان می شود. بالاخره مکانیسمی که با قانون سرعت مطابقت دارد فرض خواهد شد. از آنجایی که ترکیب آغازی و محصول $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ در طیف مرئی خود در طول موج ۵۵۰ nm ضرایب خاموشی مختلفی دارند در این طول موج بررسی تغییر شدت جذب بر حسب زمان امکان مناسبی برای تعیین سرعت واکنش فراهم می آورد.

روش کار:

توجه: برخلاف اکثر واکنش ها، این واکنش به وسیله نور و اکسیژن کاتالیز نمی شود. به همین دلیل برای اجتناب از نور و اکسیژن به پیش بینی احتیاج نیست.

دو ارلن حاوی ۱۰۰ میلی لیتر HNO_3 ، ۰/۱ و دیگری ۰/۳ نرمال را حداقل برای مدت ۱۵ دقیقه در درجه

حرارت ثابت 60°C در یک حمام قرار دهید. به هر یک از این محلول ها به اندازه کافی $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

اضافه کنید به طوری که کمپلکسی با غلظت $10^{-2} \times 1/2$ حاصل شود. ارلن ها را تا زمانی که تمام کمپلکس حل شود تکان داده و سپس آن ها را در همان حمام که درجه حرارت آن در 60°C تثبیت شده قرار دهید. بعد از اینکه

درجه حرارت محلول مجدداً به 60°C رسید (تقریباً ۱۵ دقیقه)، خارج ساختن نمونه ها را با استفاده از یک پیپت

آغاز نمایید. تقریباً هر ۱۰ دقیقه یک بار، جذب ۳ میلی لیتر از هر یک از نمونه ها را توسط اسپکتروفتومتر (برای کار

با دستگاه اسپکتروفتومتر به نکات آورده شده در پایان همین قسمت توجه نمایید) در طول موج ۵۵۰ nm

اندازه گیری و زمان برداشتن نمونه را به دقت یادداشت نمایید. البته واضح است که بین جذب نور توسط ماده و

غلظت آن رابطه زیر برقرار می باشد:

$$A_\infty = \epsilon c l$$

که در آن A جذب، ϵ ضریب خاموشی، c غلظت و b عرض سل که معمولاً ۱ cm می باشد. برای مطالعه سرعت

لازم است که هر یک از محلول های واکنش هشت نمونه برداشته شود. با استفاده از نتایج جذب و زمان، ثابت

سرعت درجه یک، که تابع غلظت H^+ باشد یا نباشد تعیین خواهد شد. برای محاسبه ثابت سرعت با استفاده از این

اندازه گیری ها، باید مقدار جذب در زمان بی نهایت A_∞ را بدانید، آن را می توان با استفاده از ضریب خاموشی

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ که در ۵۵۰ nm برابر ۲۱/۰ می باشد محاسبه نمود. ثابت سرعت درجه یک برابر با شیب

منحنی $\ln(A - A_\infty)$ بر حسب زمان t می باشد. در این عبارت، A نشان دهنده مقدار جذب محلول در یک زمان

معین t است. از این منحنی و منحنی‌های نظیر آن می‌توانید به عنوان روشی برای بدست آوردن ثابت سرعت درجه یک استفاده نمایید. در مطالعات سینتیکی واکنش‌های استخلافی معمولاً این فرض که قانون سرعت نسبت به غلظت کمپلکس از نوع درجه یک می‌باشد به قوت خود باقی است. از این رو واکنش با هر مکانیسمی که انجام بگیرد (A و D) در عمل قانون سرعت را به شکل عمومی زیر می‌نویسیم:

$$\text{سرعت} = k_{\text{obs}} [\text{کمپلکس}]$$

ثابت سرعت k_{obs} را می‌توان از منحنی سنتیک درجه یک که باتوجه به نتایج حاصل رسم شده است، بدست آورد. اگر واکنش با اسید کاتالیز شده باشد در این صورت قانون سرعت فرم زیر را خواهد داشت.

$$\text{سرعت} = k [H^+][\text{کمپلکس}]$$

از آنجایی که H^+ در ضمن واکنش به مصرف نرسیده است عبارت $[H^+]$ در قانون سرعت مقدار ثابتی خواهد بود به عبارت دیگر معادله فوق به صورت زیر خلاصه می‌شود:

$$\text{سرعت} = k_{\text{obs}} [\text{کمپلکس}]$$

که در آن $k_{\text{obs}} = k [H^+]$ می‌باشد بدین ترتیب k_{obs} را می‌توان از داده‌های مربوط به منحنی سنتیک درجه یک بدست آورد. k_{obs} ممکن است تابع غلظت H^+ بوده و یا به آن بستگی نداشته باشد.

در موقع کار با دستگاه اسپکتروفتومتر رعایت نکات زیر الزامی است:

قبل از استفاده از دستگاه حداقل آن را به مدت ۱۵ دقیقه روشن نگهدارید تا گرم شود و برای طیف‌گیری نمونه طول موج را در ۵۵۰ nm تثبیت نموده و دستگاه را برای صفر درصد عبور، استاندارد نمایید. برای تنظیم صفر درصد عبور (جذب صفر) در مسیر نور مربوط به نمونه، سل حاوی محلول شاهد را قرار داده و سپس پیچ تنظیم صفر و صد را آنقدر بپیچانید تا دستگاه تنظیم گردد. در ضمن آزمایش این دو پیچ کنترل نبایستی تغییر داده شوند.

در کلیه اندازه‌گیری‌ها از سل‌های مخصوص با عرض ۱ cm استفاده کنید و به هنگام جابجایی آن‌ها بایستی دقت نمود که آثار انگشتان بر جداره سل باقی نماند، در غیر این صورت مقدار عبور به اندازه قابل توجهی کاهش پیدا می‌کند. قبل از قراردادن سل حاوی نمونه برای اندازه‌گیری طیف آن در محل مخصوص، بایستی قسمت‌های خارجی سل را با استفاده از یک دستمال نرم و تمیز پاک و خشک کنید و پس از پایان کار تمام سل‌ها را با آب مقطر و استن شستشو داده و کاملاً خشک نمایید.

موارد زیر را گزارش دهید:

۱- جذب‌های اندازه گرفته شده در طول آزمایش

۲- منحنی مربوط به اندازه‌گیری ثابت سرعت، رسم $\ln(A-A_{\infty})$ بر حسب زمان

۳- ثابت سرعت مربوط به دو مرحله

۴- اثبات فرمول قانون سرعت

* به سئوالات زیر پاسخ دهید:

۱- سرعت تعویض یک مول کلر با آب $trans-[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ هزار مرتبه بیشتر از تعویض یون کلر با آب در کمپلکس $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ می باشد و هر دو یک نوع مکانیسم دارند، این وضعیت را چگونه توضیح می دهید.

۲- اکواسیون $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ به کمک Ag^+ تسریع می شود برای این تسریع یک مکانیسم پیش بینی کنید.

۳- مکانیسم واکنش را پیش بینی کنید.