۱) تهیه کمپلکس کربناتو تترا آمین کبالت (III) نیترات

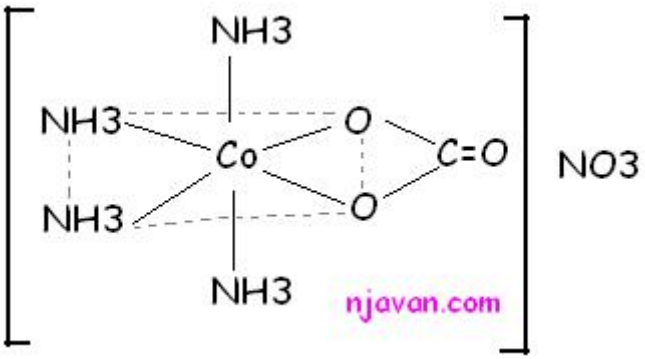
نکتــه: آزمــایش اول و دوم مربــوط بــه هــم هســتند و از محصــول آزمــایش اول مــواد اولیــه ی آزمــایش دوم بدســت مــی آیــد .

در گسترش شیمی کئوردیناسیون کمپلکسهای فلزی که نمونه آن در این آزمایشها سنتز شناسایی شده از اهمیت ویژه ای برخوردار است تا قبل از ۱۹۵۰ ، بیشترین تحقیق در این زمینه ، منحصر به بررسی یونهای کمپلکس های عناصر واسطه با لیگندهای یک دندانه ای مانند CL^- , Br^- , I^- , NH_3 , و دو دندانه ای مانند بی پیریدین اگزالات ($O_2_C_C_O_2$) گلیسینات ($H_2N_CH_2_C_2O$ –) و CO_3^{-2} بود این کمپلکس ها هنوز هم اساس تعداد زیادی از تحقیقات امروزی را با وجود اکتشافات اخیر خواص لیگندهایی مانند– H , CH_3 , CO , $CH_2=CH_2$ و بنزن تشکیل میدهند .

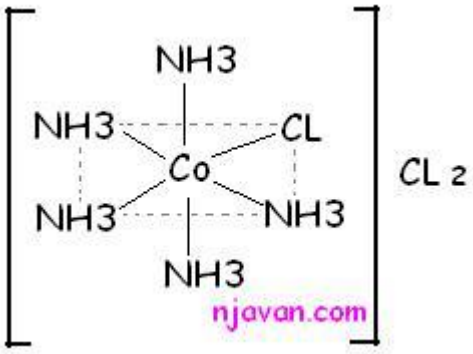
ترکیبات کئوردیناسیون Cr (III) , Co (III) از اهمیت ویژه ای برخوردارند بعنوان مثال $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ با H_2O خیلی سریع واکنش داده و ایجاد $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ می نماید در صورتیکه واکنش های مشابه برای کمپلکس هایی مانند $[CO(NH_3)_6]$ و $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ در همین شرایط به آهستگی انجام می شوند.

این گونه اختلاف در رفتار کمپلکس های انواع یونهای فلزی از نظر کیفی توسط میدان لیگند و تئوری اوربیتال ملکولی توجیه می شوند .

واکنش پذیری کند کمپلکس های کبالت ۳ زمینه را برای تحقیقات گسترده آن ممکن ساخته است . ساختمان های کمپلکس های ۸ وجهی کبالت ۳ که در این آزمایش خواهیم ساخت چنین می باشد :



www.ShimiPedia.ir



یکی از روش های شناسائی ترکیبات یونی تعیین قابلیت انتقال جریان الکتریکی محلول آنهاست ترکیباتی که محلولهای آنها بیشترین قابلیت را دارا هستند از تعداد بیشتری یون تشکیل شده اند بنابراین قابلیت هدایت محلول یک مولار $Co(NH_3)_4CO_3[NO_3]$ کمتر از محلول با همان غلظت $Co(NH_3)_5CL[Cl_2]$ می باشد با اندازه گیری قابلیت هدایت محلول یک ترکیب می توان مشخص کرد که واحد فرمولی آن ترکیب دارای ۴و۳و۲و یا تعداد زیادی یون است .

گرچه معمولا اندازه گیری ها در محلول های آبی کمپلکس ها انجام می گیرد با این حال اینگونه اطلاعات را می توان با استفاده از حلالهای آلی نظیر اتانول ، دی متیل فرمالدئید ، نیتروبنزن یا استونیتریل برای ترکیبات یونی که درآب خیلی محلول نبوده و با آب واکنش نداشته باشند بدست آورد.

روش دیگر برای شناسائی هویت یک کمپلکس اسپکتروسکوپی زیر قرمز است هر دو کمپلکس های یاد شده جذب هایی در فرکانس های مشخص معمولا بر حسب اعداد موج Cm^{-1} که عکس طول موج می باشد بیان می شود ، برای ارتعاشات کششی و خمشی گروه NH_3 نشان می دهند و درضمن ارتعاشات کششی $Co—N[Co(NH_3)_4CO_3[NO_3]]$ جذبهایی را که مشخص کننده گروه کربنات است نشان میدهد که در این کمپلکس به علت کئوردیناسیون گروه کربنات به یون فلز در مقایسه با طیف همین یون مثلا در Na_2CO_3 تا حدودی متفاوت است همچنین طیف باید دارای باندهای جذبی ناشی از حالتهای ارتعاش یون NO_3– بسیار شبیه به آنچه در $NaNO_3$ مشاهده می شود باشد . نیز قابل اندازه گیری می باشد . همچنین محلول در مقابل طیف $Co(NH_3)Cl[Cl_2]$ به مقدار زیاد توسط جذب هایی که مربوط به گروه NH_3 است تحت الشعاع قرار می گیرد بطور کلی فرکانس های کششی $Co—Cl$ کمتر از آن است که بتواند بوسیله دستگاه های زیر قرمز معمولی مشاهده کرد البته گروه های یونی Cl– در حالت جامد وجود دارند و با سایر اتمهای منفرد پیوند محکمی دارند از اینرو هیچ گونه جذبی در طیف زیر قرمز که نشان دهنده حضور آن در ترکیبات باشد انتظار نمی رود در این علی رغم تاکید و اسپکتروسکوپی زیر قرمز قرمز و سایر روشهای دستگاهی برای شناسایی ترکیبات در این آزمایش و سایر آزمایشات باید اذعان کرد که تجزیه کمی عنصری قدم کاملا در تعیین چگونگی در تعیین ساختمان ترکیب جدید می باشد .

** سنتز $Co(NH_3)_4CO_3[NO_3]$ طبق معادله موازنه نشده زیر انجام خواهد گرفت .

$$Co(NH_3)_4CO_3[NO_3+NH_4OH+H_2O] <\text{-----} CO_3(NH_4)_2 + Co(NO_3)_2 + NH_3(aq)+H_2O_2$$

نیترات درکبالت در بازار قابل تهیه بوده و فرمول آن $Co(NO_3)_2.6H_2O$ است که به احتمال زیاد ساختمان کئوردینه شده ای به فرمول $Co[(OH_2)_6\ (NO_3)_2]$ دارد از آنجا که کمپلکس کبالت دو مانند نیکل دو ، برای تعویض لیگند واکنشی سریع نشان می دهد احتمالا اولین مرحله واکنش چنین می باشد .

www.ShimiPedia.ir

$Co(OH_2)_6^{2+} + 4NH_3 + (CO_3)_2$ <----- $-Co(NH3)_4CO_3+6H_2O$

کبالت در واکنش فوق در درجه ی اکسایش دو قرار دارد NH_3 که لیگاندی قوی تر از H_2O ، است طی واکنش فوق جایگزین آب می شود.

طی واکنش به آن H_2O_2 هم می افزاییم بنابراین کمپلکس کبالت دو می تواند با انتقال یک الکترون به H_2O_2 بـرای ایجـاد کبالـت سـه بصـورت کمپلکس $[Co(NH_3)_4CO_3]^+$ غیر فعال اکسیده شود .

همچنین قابل ذکر است که کبالت دو در میدان های ضعیف تر پایدار تر است و کبالت سه در میدان های قوی تر .

www.ShimiPedia.ir

۲) تهیه ی کمپلکس کلرو پنتا آمین کبالت (III) کلراید

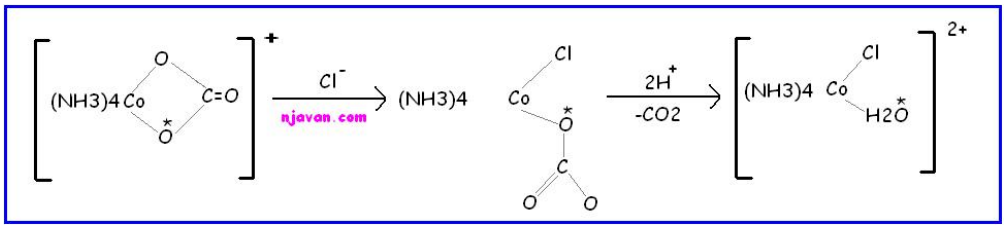
* تهیه ی کمپلکس $[Co(NH_3)_5Cl[Cl_2]]$ با استفاده از کمپلکس کربناتو تترااَمین طبق سری معادلات زیر انجام خواهد گرفت .

$$2CO + 2[Co(NH_3)_4(OH_2)CL]^{+2} \text{<-----} 2HCL + [Co(NH_3)_4CO_3]^{1+}$$

$$CL + [(Co(NH_3)_5(H_2O]^{+3} \text{<-----} NH_3(aq) + [Co(NH_3)_4(H_2O)CL]^{+2}$$

$$H_2O + 3H + Co[(NH_3)_5CL(CL_2)(s)] \text{<------} Co[(NH_3)_5(H_2O)]^{3+} + 3HCL$$

بر اساس نتایج حاصله از مطالعه چگونگی واکنش های $[Co(NH_3)_4Co_3]$ + با اسید ها احتمالا مکانیسم واکنش اول در توالی فوق چنین می باشد:



شکستن پیوند C_O که در حالت واسطه انجام می گیرد با مطالعه معاوضه ایزوتوپی O_{18} تعدادی از واکنش های مشابه به کمپلکس های کربناتو به اثبات رسیده است .

مراحل بعدی در این آزمایش ، عبارت از استخلاف لیگند توسط گروه دیگر در فضای کئوردیناسیون داخلی می باشد .

با توجه به سری واکنش های فوق به این نتیجه می رسیم که : ۱) Cl^- لیگندی ضعیفتر از NH_3 و قوی تر از CO_3 است بنابراین بـا افـزودن HCL در معادله ی اول جایگزین لیگان های ضعیف تر از خود می شود . با ریختن اسید کلریدریک یکی از پیوند های اکسـیژن و کبالـت شکسـته شـده و سایت خالی ایجاد می شود ، به واسطه ی وجود یون کلرید در محیط سایت خالی پر میشود . با ادامه ی ریختن اسید اکسیژن دومی هم پروتونه مـی شود .این که کدام یک از پیوند های اکسیژن _کبالت یا اکسیژن_ کربن شکسته می شود مورد توجه و مطالعـه ی دانشـمندان قـرار گرفتـه اسـت ، توضیح این که : اگر پیوند از Co_O بشکند H_2O و CO_2_اکسیژن شکسته است . شکستن پیوند کربن_اکسیژن که در حالت واسـطه انجـام مـی گیرد با مطالعه معاوضه ایزوتوپی O_{18} تعدادی از واکنش های مشابه به کمپلکس های کربناتو به اثبات رسیده است . ایجاد می شود . اگـر اکسـیژن بـین کبالـت و کـربن را نشـان دار انتخـاب کنـیم واکـنش بـه خـوبی نشـان مـی دهـد کـه پیونـد از کـربن.

www.ShimiPedia.ir

۲) در معادله دوم آمنیاک که لیگاندی قوی تر بود را اضافه کردیم و جایگزین لیگاند کلرید شد .همچنین پیوند Co_Cl سست تـر از Co_O اسـت پس NH_3 جایگزین CL می شود .

۳) در معاده ی سوم HCL را به صورت مازاد اضافه کردیم تا جایگزین H_2O شود و همچنین آنیون همراهش CL_2 است .

نکاتی چند : محلولمان را روی حرارت مستقیم قرار نمی دهیم زیرا باعث تجزیه ی یون کربنات می شود. آمونیوم کربنات و هگزا آکـوا کبالـت ۲دی نیترات را به صورت خشک روی هم نمی ریزیم زیرا در صورتی که مواد اولیه باهم مخلوط می شوند امکان انجام واکنش جانشینی ساده و نه تشکیل کمپلکس وجود دارد درواقع زیـاد ریخـتن آمونیـاک بـه ایـن دلیـل اسـت کـه NH_4 یعنـی یـون آمونیـوم در محـیط بـا چیـزی جـایگزین نشـود.

قابلیت هدایت الکتریکی محلول ها :

تعیین تعداد یون های یک ترکیب عمدتا مربوط به تعریف قابلیت هدایت و سپس مقایسه قابلیت هدایت ترکیـب یـونی معلـوم بـا هـدایت ترکیبـات مجهول است . تعاریف مروط به مطالعه هدایت الکتریکی محلول ها معمولا با بررسی مفهوم مقاومت الکتریکی آغاز می شود زیرا مقاومت الکتریکـی محلول ها کمیتی قابل اندازه گیری است .

مقاومت مخصوص p عبارت است از مقاومت برحسب اهم یکمحلول در پیلی با الکترودهایی به مساحت $۱cm^2$ که به فاصله ۱ cm از همدیگر قرار گرفته اند عکسp راهدایت مخصوص مینامند مقاومت R این محلولدر پیلی با ابعاد غیر استاندارد از حاصلضربp درضریب تصحیح k بدست می آید

روش شناسایی سنتز ها :

۱_ تعیین ساختار به وسیله دستگاه دیفراکتومتر اشعه X طولانی است .

۲_ رزنانس مغناطیسی هسته NMP : برای کمپلکس ها _ ترکیبات آلی می شود استفاده کرد اگر پارامغناطیس باشد ترکیب طیفش شلوغ می شـود و نمی شود طیف خوانی را انجام داد _ برای دیامغناطیس مناسب است .

۳_ رزونانس اسپین الکترون ESR : برای پارامغناطیس ترکیبات آلی یا معدنی مناسب است . برای رادیکال ها

۴_ اینفرا رد اسپکتروسکوپی IR : پیوند ها مثل یک فنر هستند انرژی ارتعاشی هر پیوند خاص خودش است

۵_ Far_IR : کمپلکس را بررسی می کنیم ، برای پیوند فلز_ لیگاند می شود از آن استفاده کرد .

۶_ UV _ Vis : این امکان را می دهد که با نمونه ها طیف ها را مطالعه کرد .

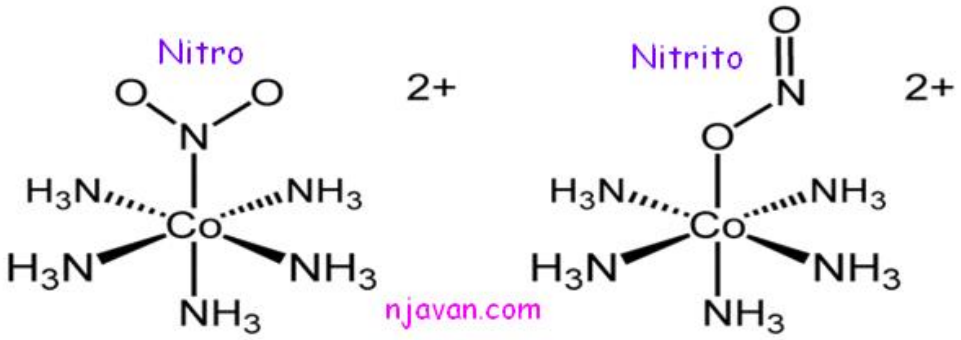
۷_ هدایت سنجی : برای کمپلکس های مولکولی هدایت مولی کمتر از کمپلکس های ینی است .

۸_ آنالیز عنصری : می شود جرم مولکولی ترکیب را مشخص کرد .

www.ShimiPedia.ir

۳) تهیه کمپلکس های نیترو و نیتریتو پنتاآمین کبالت (III) کلراید

کمپلکس کاتیونی کبالت به صورت دو فرمول ایزومری قابل تفکیک وجود دارد .در ایزومر زرد رنگ که نیترو نام گرفته است به لیگاند از طریق نیتروژن اتصال پیدا کرده است . در ایزومر قرمز رنگ که نیتریتو نام دارد ،لیگاند از طریق یک اتم اکسیژن بهاتم مرکزی متصل شده است . ایزومری که لیگند آن با اکسیژن به اتم اصلی متصل شده است اغلب به این شکل نوشته می شود $Co[(NH_3)_5(ONO)]^{+2}$. اگر چه وجود ایزومر هایی پس از اواخر ۱۸۰۰ شناخته شد اما تنها در سال ۱۹۰۷ میلادی تفاوت ساختاری ایزومر ها توضیح داده شد . بعدا نشان داده شد که ایزومر قرمز در اثر پرتو افکنی UV به ایزومر زرد تبدیل می شود . در این مثا خاص ؛ تشکیل ایزومر نیترو ($Co-NO_2$) از ایزومر نیتریتو (Co-ONO) از طریق باز آرایی ساختار مولکولی رخمی دهد . بنابراین هیچ پیوندی در طول ایزومریزیشن شکسته نمی شود .

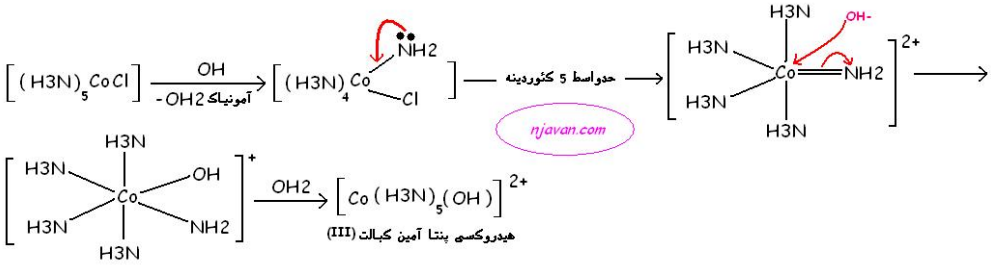


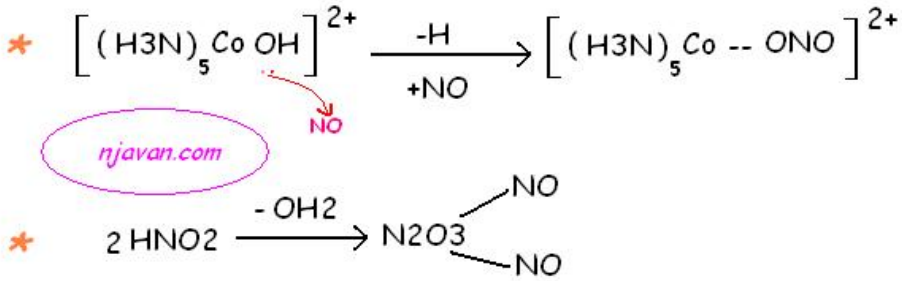
یکی از انواع ایزومریزاسیون در کمپلکسها ، ایزومریزاسیون ناشی از نحوه اتصال لیگند می باشد که از موارد شناخته شده آن کمپلکس های نیترو و نیتریتو پنتاآمین کبالت (III) کلراید هستند .

در نیتروپنتا آمین کبالت(III) کلراید اتصال بین کبالت و گروه NO_2 از طریق N و در نیتروپنتاآمین کبالت(III) کلراید اتصال از طریق O می باشد رنگ کمپلکس نیترو زرو و رنگ کمپلکس نیتریتو قرمز می باشد .تمام کمپلکس های کبالت مانند هگزآمین کبالت و همچنین تریس اتیل دی آمین که اتصال آنها از طریق N به اتم مرکزی است زرد رنگ می باشدو کمپلکس های آکوئوپنتاآمین و نیتریتوپنتاآمین که دارای یک اتصال از طریق اتم O و پنج اتصال از طریق N می باشندقرمز رنگ هستند .فرم قرمز یعنی نیتریتو ناپایدار تر از نیترو می باشد و به آهستگی و در طول زمان و در اثر حرارت خیلی سریع به فرم زرد یا نیتروتبدیل می شود .این نوع ایزومری در مورد لیگندهایی مانند –NCS و –SCN و ... نیز دیده شده است . این آزمایش مربوط به ایزومر اتصالی است . این ایزومر زمانی تشکیل می شود که یک لیگاند بتواند به دو صورت با اتم مرکزی (از طریق دو اتم از اتم های درون لیگند) کئوردینه شود . آزمایش مورد بحث ما درمورد دو کمپلکس کبالت است که با NO_2 می دهد .

این دو ایزومر باهم در تعادل اند که بیشتر به سمت کمپلکس نیترو سوق دارد . به طوری که کمپلکس نیتریتو پس از گذشت مدت زمانی به کمپلکس نیترو تبدیل می شود . که نشان دهنده ی پایداری ایزومر نیترو است . نحوه ی انجام واکنش را می توان طی واکنش های زیر آورد

www.ShimiPedia.ir





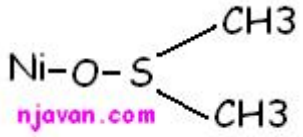
طیف های الکترونی ایزومر های نیترو و نیتریتو متفاوت از هم خواهند بود زیرا اختلاف رنگ آن ها مربوط به این است که 10 Dq آن ها با هم متفاوت است .10 Dq درمورد ایزومر نیترو بیشتر است . موادمان را در محیط قلیایی هیدرولیز کردیم که علت آن هدف از این آزمایش جانشینی گروه($-NO_2$--) به جای Cl در کمپلکس $[Cl_5(Co(NH_3]$ می باشد . (انجام یک واکنش استخلافی) در این کمپلکس کبالت دارای آرایش d^6 ، کم اسپین یا میدان قوی است که در این آرایش واکنش استخلافی انجام نمی گیرد به عبارتی غیر فعال است . یکی از راه های انجام این استخلاف هیدرولیز درمحیط قلیایی است که به مراتب سریع تر از هیدرولیز در محیط اسیدی است .

www.ShimiPedia.ir

۴) بررسی سرعت آکواسیون یون کمپلکس کلروپنتاآمین کبالت (III)

وجود تعداد زیادی از کمپلکس های حاوی لیگند H_2O ما را به این نتیجه می رساند که در بعضی از حالات ممکن است H_2O بـه راحتـی جانشـین لیگندهایی که کئوردیناسیون آنها ضعیفتر است بشود و از آن جمله دی متیل سولفوکسید (DMSO) به عنوان لیگند می باشد . که در غیات H_2O با یون

های فلزات واسطه مانند Ni^{2+} کمپلکس هایی با کئور دیناسیون از طریق اتم اکسیژن تشکیل مـی دهـد ولـی در حضـور (H_2O، DMSO) بـه راحتی از فضای کئوردیناسیون خارج شده و جای خود را به H_2O می دهد .



$$6DMS + 2[(CLO_4)Ni(H_2O)_6] \longleftarrow 6H_2O + 2Ni[(DMSO)_6](CLO_4)$$

این گونه واکنش های استخلافی به وسیله ی مکانیسم های گوناگونی انجام می گیرند . در این آزمایش یک واکنش استخلافی CL– بوسیله H_2O بررسی و مکانیسم آن تعیین می شود . این واکنش را در محیط اسیدی بررسی می کنیم .

$$[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{-3} \longleftarrow Co[(NH_3)CL]^{2+} + H_2O$$

یک مکانیسم پیشنهادی برای این واکنش SN_1 می باشد . که در آن سرعت شکستن پیوند Co-CL مرحله ی تعیین کننده سرعت خواهد بود (کند) و محل خالی شده از CL– به سرعت توسط یک مولکول H_2O اشغال خواهد شد و قانون سرعت درجه یک برای آن چنـین مـی باشـد . (k ثابـت سرعت درجه یک است)

$$Rate = K_1[Co(NH_3)_5CL]^{+2}$$

مکانیسم دیگر SN_2 می باشد که در آن یک مولکول آب به کمپلکس $[Co(NH_3)_5CL]^{2+}$ حمله کرده و یک حدواسط هفت کئوردینـه بـا طـول عمر کوتاه تشکیل می دهدکه به سرعت CL– خود را از دست داده و ایجاد محصول می کند . در این مورد قانون سرعت درجه دوم صادق است کـه K_2 ثابت سرعت آن می باشد .

$$Rate = K_2 [Co(NH_3)_5Cl]^{2+} [H_2O]$$

www.ShimiPedia.ir

ولی اگر H_2O خود نقش حلال را داشته باشد تعیین تغییر غلظت آن عملا مقدور نیست زیرا مقدار H_2O که در واکنش شرکت می کند ، در مقایسه با کل آبی که به عنوان حلال به کار رفته بسیار ناچیز است و در نتیجه مقدار غلظت آب را می توان ثابت فرض کرد .

بنابراین به طور تجربی غیر ممکن است بتوان تعیین کرد که آیا سرعت واکنش به غلظت H_2O بستگی دارد یا خیر و بین این دو مکانیسم تفاوت قائل شد . و قانون سرعت را در تجربه به شکل زیر می توان پیش بینی کرد .

سرعت واکنش = $K_{obs}\ [Co(NH_3)_5CL]^{2+}$

که $k_{obs} = K_2\ [H_2O]$ می باشد .

نوع سومی از مکانیسم وجود دارد که بوسیله اسید کاتالیز می شود و نمونه ای از آن را در واکنش زیر می توان پیش بینی کرد .

$$F^- + [(H_2O)\ Co(NH_3)_5]^{+3} <---H^+ + H_2O + [Co(NH_3)_5F]^{2+}$$

کاتالیز اسیدی ظاهرا نتیجه ی افزایش H^+ به F^- کئوردینه می باشد .

$$[Co(NH_3)_5---FH]^{+3} <===> H^+ + [NH_3)_5Co--F]^{2+}$$

در این جا انتظار می رود که در نتیجه پروتون دار شدن F– کئوردینه شده ، پیوند Co—FH تضعیف می گردد پس می توان تجسم کرد در حالی که پروتون F– را بصورت HF بیرون می کشد جای خالی شده در فضای کئوردیناسیون به سرعت بوسیله یک مولکول H2O اشغال می شود .

$$HF + [(Co(H_2O)(NH_3)_5]^{+3} <---K_3-- [NH_3)_5Co—FH]^{+3} + H_2O$$

اگر این آخرین مرحله ، مرحله تعیین کننده سرعت باشد این مکانیسم قانون سرعت را چنین بیان می کند .

K ثابت تعادل و K_3 ثابت سرعت برای مرحله ی تعیین کننده سرعت می باشد . بنابراین ثابت سرعت واکنش K چنین خواهد بود $K=K_3k$

www.ShimiPedia.ir

پس در صورت کاتالیز شدن واکنش بوسیله اسید قانون سرعت را چنین می توان نوشت

$$\text{سرعت واکنش} = K\,[\text{کمپلکس}]\,[H^+]^n$$

njavan.com

که در آن (n) می تواند ۱و۲و ... باشد از آنجائیکه تغییرات $[H^+]$ در طی انجام واکنش نامحسوس است پس غلظت آن ثابت فرض می شود و معادلـه سرعت را می توان چنین نوشت :

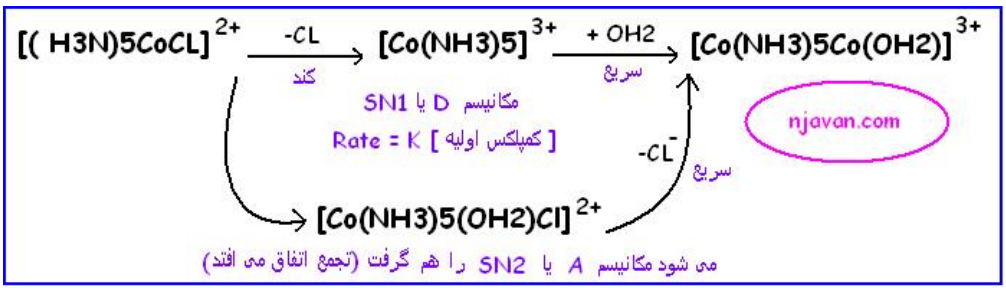
$$\text{سرعت واکنش} = K_{obs}\,[\text{کمپلکس}]$$

njavan.com

که در آنجا * $K_{obs}\,[H^+]n$ = سرعت * می باشد .

K_{obs} را می توان از روی داده های منحنی سینتیک درجه اول بدست آورد که می توان تابع غلظت H^+ و یا ممکن است به آن بستگی نداشته باشد .

بررسی سینتیکی آکواسیون در شکل زیر :



مرحله کند واکنش مناسب است . ابتدا مرحله کند آکواسیون را که در شکل فوق مشخص هست باید بدانیم تا مراحل بعدی را تشخیص بدیم . بـرای مرحله بعد ، مرحله ای که در آن کبالت (III) هست کم اسپین و کند و inert است به همین خاطر است که این واکنش نیم عمر زیاد تری داد.

www.ShimiPedia.ir

۵) تعیین ترکیب ساختمانی یون کمپلکس بروش "Job"

در اغلب موارد می توان اثر متقابل بین دو مولکول را بی آنکه قادر به جداسازی ترکیب پایداری باشیم روشن ساخت . بعنوان مثال از ترکیب بنزن و ید در تتراکلرید کربن محصول افزایشی پررنگی با نسبت ۱:۱ حاصل می شود که به خاطر ناپایداری نمی توان آن را از خلوط واکنش جدا ساخت .

$$C_6H_6I_2 <--- C_6H_6 + I_2$$

وجود این محصول افزایشی توسط رنگ تند اینگونه محلولها اثبات می شود ولیترکیب ساختمانی آن تا زمانی که تایید نشود که یک مولکول C6H6 با یک مولکول I_2 ترکیب شده است . مشکوک خواهد بود .

شیمی کئوردیناسیون به مقدار زیادی به مطالعه آن دسته از کمپلکس هایی مربوط می شود که در محلول شناسایی شده اند بی آنکه آنها را از محلول جدا کرده باشند بعنوان مثال از واکنش NI_2+ با NH_3 در آب کمپلکس هایی با ترکیب ساختمانی زیر

$$, Ni[(NH_3)_2(H_2O)_4]^{2+} \ , \ [Ni(NH_3)_3(H_2O)_3]^{2+} \ , \ [Ni(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+} \ , \ [Ni(NH_3)_5(H_2O)]^{+2} , Ni[(NH_3)(H_2O)_5]^{+2}$$
$$[\ Ni(NH_3)_6]^{+2}$$

حاصل می شوند . از این سری فقط $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ را جدا کرده اند مع هذا بررسی های اسپکتروفتو متری و پتانسیومتری در مورد حضور سایر یون ها در محلول شکست و تردیدی باقی نمی گذارد . پس بنابراین در اکثر موارد کلیه گونه هایی را که امکان دارد در محلول باشند بدلایلی نمی توان متبلور ساخت و جدا کرد و ترکیب ساختمانی آن ها را باید به کمک سایر تکنیک ها ثابت کرد .

روشی که در این غازمایش برای تعیین ترکیب ساختمانی محلول کمپلکس های اتیلن دی آمین نیکل(II) بکار خواهد رفت بنام مبتکر آن به روش جاب معروف است ؛ به طور کلی اساس این روش به ارزیابی مقدار n برای واکنش زیر می باشد .

$$MLn <----- nL + [M]$$

در این آزمایش M یون NI^{2+} و L لیگاند اتیلن دی آمین (en) است . مقدار یون کمپلکس در محلول را می توان برای نسبت های مختلف $[M]^{n+}$ ، [L] پس از رنگ سنجی تعیین کرد. (کل غلظت یون فلزی و لیگاند باید ثابت نگه داشته شود) بدین ترتیب که در یک طول موج مناسب وقتی که نسبت لیگاند به فلز مساوی آنها در کمپلکس باشد دانسیته نوری ماکزیممی را نشان خواهد داد . اندازه گیری ها در هر طول که کمپلکس جذب محسوسی نشان می دهد می تواند انجام گیرد ولی موقعیت های نزدیک به جذب ماکزیمم ترجیح داده می شود اگر اندازه گیریها فقط در یک طول موج معین انجام می گیرند در این صورت سیستم باید طوری باشد که فقط یک کمپلکس تشکیل گردد . با اندازه گیری دانسیته نوری در چندین طول موج واقع در محدوده ی طیفی جذبی کمپلکس این موضوع را می توان تایید کرد اگر اندازه گیری ها در تمام طول موج ها به یک نتیجه منجر گردند چنین نتیجه گرفته می شود که فقط یک ترکیب تنها تشکیل شده است .

www.ShimiPedia.ir

بحث ما در این جا منحصر به حالتی است که فقط یک توع کمپلکس تشکیل می گردد ، یعنی :

$[MLn] \longleftarrow Mn + nL$

محلول هایی از M و L را با مولاریته یکسان هر یک به غلظت M مولار به مقادیر متفاوت بطوریکه غلظت M و L برابر با M شود با یکدیگر مخلوط می کنیم (یعنی با اضافه کردن X لیتر از L به (۱−X) لیتر از M به شرطی که ۱>X باشد این محلول ها را می توان تهیه کرد) . در این محلول ها غلظت های M^{n+} و L و $[ML_n]$ که با یکدیگر در حال تعادل اند به ترتیب با C_1,C_2,C_3 نشان می دهیم بنابراین برای هر محلول غلظت ها را می توان با عبارت زیر بیان کرد :

۴) .....$C_3=KC_1C_2$)

۳) .....$C_2=MX-nC_3$)

۲) .....$C_1=M(1-X)-C_3$)

K ثابت تعادل واکنش اول را نشان می دهد . شرط وجود ماکزیمم در منحنی C3 نسبت به X این است که : (5) $dC3/dx = 0$ باشد .

با مشتق گیری از معادلات ۲ و ۳ و ۴ نسبت به x و ترکیب نتایج حاصل از مشتق گیری با خود معادلات ۲ , ۳ , ۴ خواهیم داشت : ($n= x /(1-x$

بنابر این با استفاده از مقدار x که برای آن C_3 ماکسیمم است می توان n را از معادله فوق محاسبه کرد .حال باید ثابت کرد که طول موج معینی از نور با تغییر x ماکسیمم جذب با ماکسیمم C_3 منطبق است . از قانون بیر لامبرت داریم: $A = £.L.C$

در این رابطه A, £,L,C بترتیب نشان دهنده جذب ، ضزیب خاموشی مولی(ضریب جذب مولی)غلظت و طول مسیر نور یا ضخامت سلول می باشد

در یک طول موج معین ضریب خاموشی + Mn را بترتیب با $[MLn]n+$ نشان می دهیم .ازآنجا که جذب محلول برابر جمع جذب هایی است که هر یک از محنویات محلول در آن طول موج دارد لذا جذب اندازه گیری شده برابر است با :

$Ameas= (£_1C_1+ £_2C_2 + £_3C_3)L$

www.ShimiPedia.ir

در صورتیکه بین + Mn و L اثر متقابلی نباشد C3 = ۰ و جذب A_M^{n+} از رابطه زیر محاسبه می شود :

$$A_{z+L} = [£1M(1-X) + £2Mx]L$$

njavan.com

در این رابطه M همان غلظت مولی محلولهای M و L است .

اختلاف بین Ameas و AM+L با Y نشان داده می شود

$$y = [£1C1 + £2C2 + £3C3 - £1M(1-x] - ۲£ Mx]$$

با مشتق گیری از معادله فوق نسبت به x می توان ثابت کرد که اگر ۳£>۱£ باشد y زمانی ماکزیمم خواهد بود که C_3 ماکزیمم باشد و اگر چنانچه ۳£<۱£ باشد و C3 هم ماکسیمم باشد y مینیمم خواهد بود .

در این آزمایش L با (en) اتیلن دی آمین مطابقت دارد که در ناحیه طف مورد مطالعه هیچگونه جذبی ندارد پس ۲£ صفر خواهد بود . و چون ضخامت سلول مورد استفاده برای کلیه اندازه گیری ها برابر ۱cm می باشد لذا معادله فوق به شکل زیر خلاصه می شود:

$$y = Ameas - (1-x)\, A_M^{n+}$$

njavan.com

در این آزمایش A_M^{n+} جذب محلول خاص M مولار Ni^{2+} ست . برای بدست آوردن مقدار عددی n، ابتدا باید در طول موج معینی منحنی y (محور عرض ها) بر حسب x (محور طول ها) را رسم کنیم . در این منحنی ماکزیمم در جز مولی معیینی از (X) رخ خواهد داد که با استفاده از این مقدار x, n را می توان از معادله ۶ محاسبه کرد . در این آزمایش بخاطر این که بیش از یک کمپلکس از نظر ساختمانی بررسی

www.ShimiPedia.ir

خواهد شد لذا منحنی ها با استفاده از نتایجی که از کمپلکس های متفاوت $Ni(en)_n^{2+}$ ، طول موج مربوط به هر یـک از آنهـا حاصـل می شود رسم خواهد شد.

www.ShimiPedia.ir

۶)تهیه پتاسیم تری اگزالات و کرومات (III)

ابتدا یک واکنش اکسیداسیون احیا انجام می گیرد . در این واکنش پتاسیم تری اگزالاتو کرومات (III) به عنوان اکسید کننده و یون اگزالات به عنوان احیا کننده عمل می کند . واکنش در محیط اسیدی انجام پذیر است بنابر این به محیط ، اسید اگزالیک اضافه نموده ایم . به دو دلیل از اسید اگزالیک استفاده می کنیم .اولا این که اسید اگزالیک و نمک ، هر دو از یک جنس هستند . و هر نمکی در اسید خود بهتر حل می شود . ثانیا : چون بعدا برای تشکیل کمپلکس نیاز به وجود اگزالات در محیط داریم ، بنابراینبه وسیله اسید اگزالیک ، یون اگزالات را در محیط افزایش می دهیم .

$$7H_2O + 6CO_2 + +2Cr^{+3} \text{<----} 14H^+ + 3C_2O_4^{-2} + Cr_2O_7^{-2}$$

به محض تشکیل یون های کروم ۳ ، کمپلکس پتاسیم تری اگزالات و کرومات (III) تولید می شود .واکنش هم سریع اتفاق می افتد .

$$Cr(C_2O_4)_3^{-3} \text{<----} 3C_2O_4^{-2} + Cr^{+3}$$

این کمپلکس دارای بلور های ۸ وجهی می باشد .

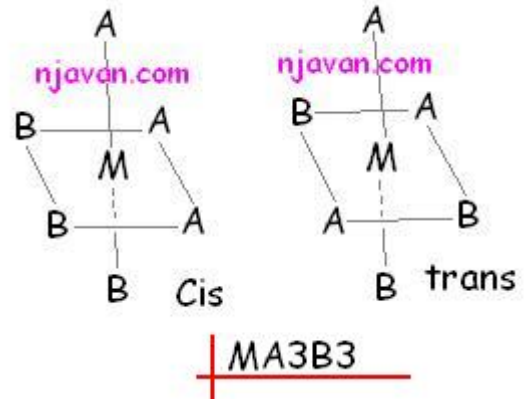
پراکسو دی سلفات آمونیم = اکسید کننده است و Cr^{III} را به Cr^{VI} بدیل می کند و اگزالات را اکسید کرده و به صورت CO2 از محیط خارج می کند Cr^{VI} انتقال بار دارد و شدت رنگ بالایی دارد ؛ پراکسو رابه مقدار مازاد می ریزیم تا آثاری از Cr^{III} نماند .

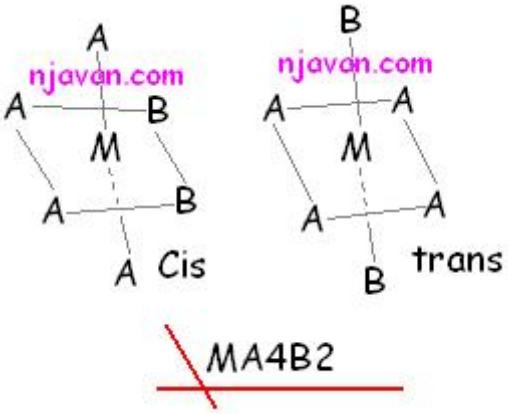
www.ShimiPedia.ir

۷) مطالعه ایزومر های هندسی

تهیه سیس و ترانس پتاسیم دی اگسالاتو دی آکوکرومات

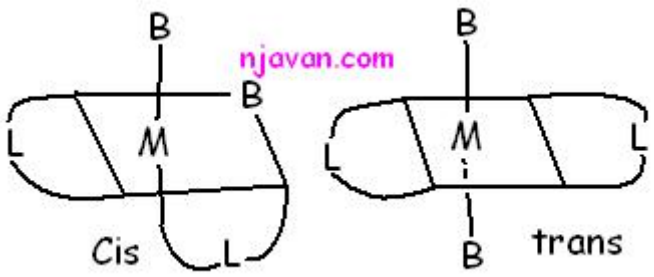
کمپلکس های هشت وجهی دو نوع ایزومریسم تشخیص داده میشود . نوع ma4b2 و نوع ma3b3 که در هر دوی آن ها فرم های سیس و ترانس می توانند وجود داشته باشند . (m اتم یک فلز واسطه و یا یون آنست . a و b لیگاندهای یک دندانه ای می باشد.)





در مواقعی که لیگند دو یا چند دندانه باشد این لیگند به جای دو یا چند لیگند یک دندانه قرار خواهد گرفت . برای مثال کمپلکس ml2b2 لیگند ۲ دندانه است ، می تواند فرم های سیس و ترانس ایجاد کند

www.ShimiPedia.ir



njavan.com

برای تهیه ایزومر های سیس و ترانس یک روش عمومی وجود ندارد ، در این روش ها معمولا یا از فرم شناخته شده ای استفاده می شود و یا ممکن است از مواد غیر کمپلکس شروع شود و یا از اختلاف در حلالیت برای بدست آوردن ایزومر مورد نظر استفاده می شود . به عنوان مثال فرم ترانس دی اگزالاتو دی اکوکرومیم (III) کلراید را از طریق کریستالیزاسیون آهسته که شامل مقدار زیادی فرم سیس می باشد بدست می آورند . تعادل Cis<----> trans همچنان که مرحله کریستالیزاسیون پیش می رود بنابر حلالیت کمتر ترانس به سمت راست کشیده می شود و فرم سیس نیز ممکن است به وسیله این تکنیک جدا شود .

شدت جذب A در زمان t در یک محلول حاویدو گونه جذب کننده x و y از رابطه زیر به دست می آید :

$$At = L\{Ex[X]t + Ey[Y]t\} \quad (1)$$

اگر در واکنش مرتبه اول xو y به ترتیب واکنش دهنده و محصول باشند قانون سرعت توسط رابطه زیر داده می شود :

$$d[x]\backslash dt = -K[X] \quad (2)$$

با انتگرال گیری از از رابطه فوق خواهیم داشت ::

$$[y]t = [X]o - [X]o \cdot e^{-kt} \quad (4)$$

njavan.com

www.ShimiPedia.ir

از جایگزینی و در معادله ۱ خواهیم داشت :

$$At = L\{ Ex[X]o e^{-kt} + Ey[X]o - Ey[X]o e^{-kt} \}$$

njavan.com

$$At = L[X]o\{Ex - Ey\} e^{-kt} + L\, Ey[X]o$$

$$At - LEy[X]o = L[X]o\{Ex - Ey\} e^{-kt}$$

$$Ln(At - A) = Ln\{L(Ex - Ey)[X]o\} - Kt$$

$$Ln(At - A) = -Kt + C \qquad (5)$$

njavan.com

از این رو با رسم نمودار لگاریتمی فوق بر حسب زمان یک خط مستقیم با شیب K نتیجه می شود که نشان دهنده واکنش مرتبه اول می باشد.

www.ShimiPedia.ir

۸) مطالعه طیف های الکترونی ترکیبات کئوردیناسون

رنگ ترکیبات کئوردیناسیون عناصر واسطه یکی از خواص مشخصه آن هاست . این به واسطه جذب و بعد نشر نور در قسمت مرئی نور هستند . لـذا در این ناحیه از طیف سبب ترفیع الکترون هایی از تراز انرژی پاین تر به تراز انرژی بالاتر می شود طیف هایی که نتیجه می شوند معمولا بـه طیـف های الکترونی معروف اند . توجه کنید که انتقال الکترونی با نور فرابنفش نیز می تواند انجام گیرد . انتقالات الکترونی در ملکول ها همیشهبا تغییرات ارتعاشی و چرخشی همراهند و به این علت است که طیف های جذبی بصورت باند های جذبی مشاهده می شوند این باند ها عموما خیلی عریض تـر ازباند های طیف مادون قرمز می باشند و کمتر به منظور تشخیص به کار می روند . نظریه میدان بلور در تفسیر استدلالی بسیاری از خواص فیزیکـی چنین کمپلکس هایی کمک کرده است و لازم است اطلاعات مختصری در اینن زمینه داده شود بیشتر داده هایی که برای محاسبات نظریـه میـدان بلور لازم است ازمطالعه طیف های جذبی کمپلکس های عناصر واسطه به دست می آیند بنابر این لازم است بررسی کنیم که چه داده هایی از اندازه گیریهای چنین طیف هایی می توان بدست آورد .

ساده ترین حالت یعنی کمپلکسی که در آن یک الکترون در تراز d وجود دارد همانطور که در یون $[Ti(H_2O)_6]^{+3}$وجـود دارد . طیـف جـذبی ایـن کمپلکس به صورت یک باند جذبی در ۲۰۰۰۰ (cm/۱) ملاحظه می شود . در این کمپلکس لیگند های آب ترازهای هم تراز d یون گازی آزاد بـه دور تراز t_2g و eg جدا می کند و یک الکترون d تراز t_2g را در حالت پایهاشغال می کند و تابش نوری با فرکانس مناسب سـبب بـرانگیختن ایـن الکترون به ترازبالاتر یعنی ۲۰۰۰۰ (cm/۱) eg برای برانگیختن الکترون d^1 در میدان ۸ وجهی لیگند های آب لازم اسـت مـی تـوان جداشـدگی اربیتالهای d را در یک میدان بلور به دستآورد . مقدار این جدا شدگی با ماهیت لیگندها تغییر می کند تفسیر طیفهای کمپلکسهایی که در آنهـا یـون فلز مرکزی بیشتر از یک الکترون دارد پیچیده تر می باشد و لازم است از جداشدگی حالتهای راسل سـاندرز یـک یـون آزاد در یـک میـدان بلـوری استفاده کنیم

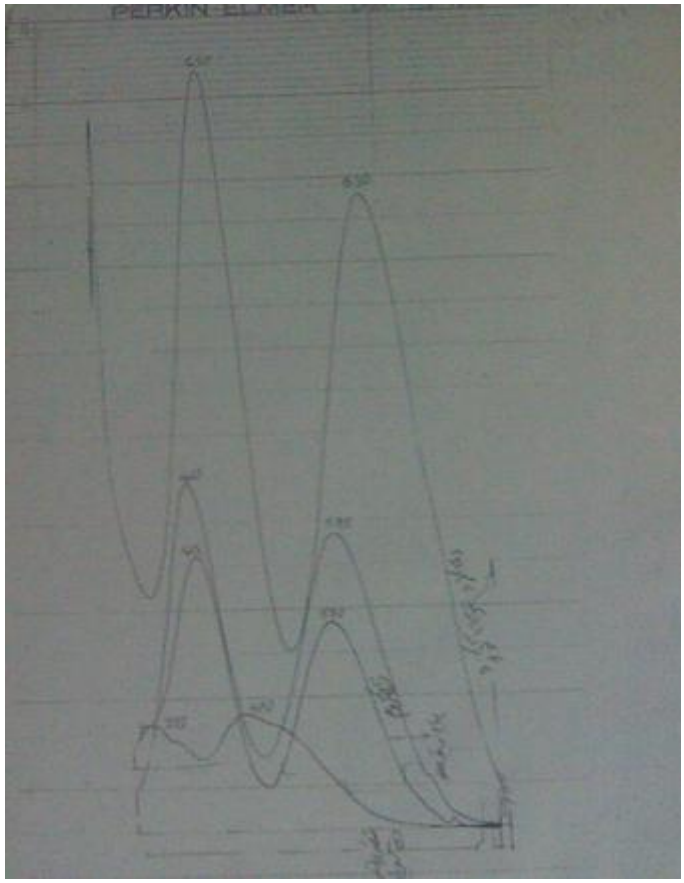
سری اسپکتروشیمیایی

اندازه شکافت های اربیتال d برای یک یون فلز به خصوص با ماهیت لیگند های کئوردینـانس شـده در اطـراف آن فلـز تغییـر مـی کنـد .مطالعـه جامعطیف های تعداد زیادی از کمپلکس ها نشان داده است که لیگاند ها را ممکن است به ترتیب قابلیت آنها در شکافت های اربیتالهـای d مرتـب کد و برای معمولترین لیگاند ها ترتیب به صورت زیر است :

CN –> NO2 –> NH2(CH2)2NH2 > NH3 > NCS –> H2O = C2O4 –۲ > OH –> F –> CL –> Br–> I –

بررسی این سری ما را قادر می سازد فرکانس های نسبی نوارهای جذبی کمپلکس های یک یون فلز معین را بالگندهای مختلف پیشگویی کنیم .

www.ShimiPedia.ir



www.ShimiPedia.ir