

WYDZIAŁ CHEMII
UNIwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

ĆWICZENIA LABORATORYJNE Z PODSTAW CHEMII NIEORGANICZNEJ

Skrypt

Redakcja:
dr Beata Dudziec

Poznań, 2017

Ćwiczenia opracowali pracownicy i doktoranci Wydziału Chemii UAM:

prof. UAM dr hab. Grzegorz Hreczycho
dr hab. Ireneusz Kownacki
dr Beata Dudziec
dr Dawid Frąckowiak
dr Joanna Karasiewicz
dr Mariusz Majchrzak
dr Szymon Rogalski
dr Monika Rzonsowska
dr Karol Szubert
dr Patrycja Żak

mgr Dariusz Brząkański
mgr Magdalena Grzelak
mgr Sylwia Kostera
mgr Marcin Walczak
mgr Samanta Witomska
mgr Maciej Zaranek

Edytorzy techniczni: dr Beata Dudziec, dr Magdalena Jankowska-Wajda, mgr Anna Schulmann

Projekt okładki: dr Dawid Frąckowiak (wykorzystano grafiki wektorowe Freepik)

ISBN 978-83-64864-80-3

Wydawnictwo Nauka i Innowacje sp. z o.o.
ul. Rubież 46, 61-612 Poznań
www.wni.com.pl

SPIS TREŚCI

<i>Spis Treści</i>	1
WSTĘP	3
REGULAMIN PRACOWNI CHEMII NIEORGANICZNEJ I WARUNKI ZALICZENIA	5
LABORATORIA	7
PODSTAWOWE ZASADY BHP	9
POSTĘPOWANIE W WYPADKU ZAISTNIENIA NIEBEZPIECZEŃSTWA	10
ZASADY POSTĘPOWANIA W PRZYPADKU ZATRUCIA ŁUGAMI, KWASAMI I INNYMI SUBSTANCJAMI SILNIE TOKSYCZNYMI	11
PIKTOGRAMY OKREŚLAJĄCE RODZAJ ZAGROŻENIA	15
SPIS STOSOWANYCH SKRÓTÓW	17
Blok I. Związki pierwiastków bloku s i p	19
<i>Ćwiczenie I₁</i>	
<i>Grupa 2 – Berylownce. Związki Magnezu, Wapnia oraz Baru</i>	21
<i>Ćwiczenie I₂</i>	
<i>Grupa 13 – Borowce. Związki Boru</i>	25
<i>Ćwiczenie I₃</i>	
<i>Grupa 14 – Węglowce cz. 1. Związki Krzemu</i>	31
<i>Ćwiczenie I₄</i>	
<i>Grupa 14 – Węglowce cz. 2. Związki Ołowiu i Cyny</i>	35
<i>Ćwiczenie I₅</i>	
<i>Grupa 15 – Azotowce. Związki Bizmutu</i>	39
<i>Ćwiczenie I₆</i>	
<i>Grupa 16 – Tlenowce. Związki Siarki</i>	43
<i>Ćwiczenie I₇</i>	
<i>Grupa 17 – Fluorowce. Związki Jodu</i>	49
Blok II. Związki pierwiastków bloku d	55
<i>Ćwiczenie II₁</i>	
Wstęp do Chemii Koordynacyjnej. Kompleksy Wybranych metali bloku s, p i d	57
<i>Ćwiczenie II₂</i>	
Izomeria Związków Koordynacyjnych. Związki Kobaltu	63

Ćwiczenie II₃

Liczba Koordynacyjna a Geometria Kompleksów. Związki Niklu..... 69

Ćwiczenie II₄

Kompleksy Chelatowe. Związki Chromu, Żelaza i Miedzi..... 75

Ćwiczenie II₅

Grupa 5 – Wanadowce. Związki Wanadu..... 79

Ćwiczenie II₆

Grupa 6 – Chromowce. Związki Chromu 85

Ćwiczenie II₇

Grupa 7 – Manganowce. Związki Manganu 93

Ćwiczenie II₈

Grupa 8, 9, 10 - Triada Żelazowców. Związki Żelaza, Kobaltu i Niklu..... 99

Ćwiczenie II₉

Grupa 11 – Miedziowce. Związki miedzi 105

WSTĘP

„Ćwiczenia laboratoryjne z podstaw chemii nieorganicznej” są przeznaczone dla studentów studiów stacjonarnych pierwszego stopnia, odbywających kurs chemii nieorganicznej na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Zasadniczym celem ćwiczeń z chemii nieorganicznej jest zapoznanie studentów z właściwościami pierwiastków (i ich związków) odzwierciedlających ich położenie w układzie okresowym. Poszczególne ćwiczenia charakteryzujące daną grupę pierwiastków zostały podzielone na dwa działy (bloki) opisujące syntezę i właściwości pierwiastków bloku *s* i *p* oraz *d* oraz wynikające z tego elementy teorii wiązań chemicznych, struktur związków chemicznych a także chemii koordynacyjnej. Zakres tematyczny ćwiczeń umożliwia studentom zapoznanie się oraz ugruntowanie wiedzy w zakresie metod syntez poszczególnych typów związków nieorganicznych i powiązanie ich z odpowiednimi właściwościami fizykochemicznymi. Realizacja praktyczna pozwala nauczyć się podstawowych technik laboratoryjnych i analitycznych, które mają przygotować studenta do samodzielnej pracy eksperymentalnej w przyszłości. Jednocześnie w kilku ćwiczeniach zostały uwypuklone aspekty chemii koordynacyjnej i metaloorganicznej, które mogą stanowić dobre wprowadzenie do przedmiotów specjalistycznych realizowanych w kolejnych latach studiów.

W dwóch działach opisano łącznie szesnaście ćwiczeń poprzedzonych „Regulaminem pracowni” i opisem podstawowych zasad organizacji bezpiecznej pracy laboratoryjnej oraz postępowaniem z substancjami szkodliwymi. Każdy zestaw opisów ćwiczeń laboratoryjnych jest uzupełniony krótkim wstępem teoretycznym z wybranych zagadnień związanych z danym ćwiczeniem, obrazujących m.in. charakterystyczne cechy pierwiastków bloku *s* i *p* oraz *d* oraz ich związków. Jednocześnie zaznaczone są zagadnienia dodatkowe, które umożliwią studentowi pogłębienie wiedzy w danym zakresie. Zgodnie z załączonym regulaminem, ćwiczenia realizowane są w grupach dwuosobowych, a każdy student wykonuje łącznie 13 ćwiczeń z obu działów (maks 8 ćwiczeń z jednego bloku).

Ogólna koncepcja realizacji celu ćwiczeń laboratoryjnych uwzględnia zarówno zapoznanie się studentów z podstawami teoretycznymi ujętymi w formie zagadnień obowiązujących na kolokwium, a także z praktycznymi, tj. metodami preparatyk określonych związków nieorganicznych co jest połączone z wykonaniem syntezy wybranego preparatu, jego identyfikacji i opracowania wyników prowadzonych prac. Ze względu na limitowany czas niniejszych ćwiczeń, stanowią one jedynie fragmentaryczny przegląd przedstawionych w nim zagadnień. Niemniej jednak powinny zapoznać studenta z zasadami bezpiecznej pracy z odczynnikami nieorganicznymi i organicznymi oraz pozwolić na zastosowanie ich w praktyce. W wyniku realizowanych ćwiczeń student winien nabyć umiejętności prawidłowego planowania i organizacji badań laboratoryjnych, nauczyć się obserwacji przebiegu eksperymentu, a także prawidłowej interpretacji uzyskanych wyników.

Zakres ćwiczeń jest skorelowany z wykładami z podstaw chemii nieorganicznej. Dodatkowe informacje studenci mogą odnaleźć we wskazanych podręcznikach akademickich z zakresu chemii nieorganicznej. Niniejsze wydanie jest nową, zmienioną wersją poprzedniego skryptu opracowanego w roku 2003.

Prof. dr hab. Cezary Pietraszuk
Kierownik Zakładu Chemii Metaloorganicznej

Prof. dr hab. Hieronim Maciejewski
Kierownik Pracowni Chemii
i Technologii Polimerów Nieorganicznych

Poznań, 2017

REGULAMIN PRACOWNI CHEMII NIEORGANICZNEJ I WARUNKI ZALICZENIA

1. Zajęcia realizowane są w ciągu kolejnych piętnastu tygodni.
Pierwsze zajęcia są organizacyjne, na których kierownik danej transzy przedstawia sposób organizacji ćwiczeń i kryteria zaliczenia. Ponadto na pierwszych zajęciach studenci odpowiadają w sposób pisemny na pytania ze znajomości zasad BHP w laboratorium chemicznym (informacje dostępne w skrypcie) i udzielania pierwszej pomocy w razie wypadku. Ostatnie zajęcia są przeznaczone na termin odrobieniowy.
2. Przyjęcie do wiadomości zasad organizacji zajęć oraz kryteriów zaliczenia tego przedmiotu ćwiczenia Laboratoryjne z Podstaw Chemii Nieorganicznej, jak i znajomości obowiązujących przepisów BHP student potwierdza własnoręcznym podpisem w obecności kierownika transzy lub prowadzącego ćwiczenia.
3. Zajęcia składają się z 13 oddzielnych, ponumerowanych ćwiczeń laboratoryjnych. Poszczególne ćwiczenia wykonywane są przez dwójkę studentów. Harmonogram ćwiczeń wraz datą ich realizacji oraz numeracją przypisaną do każdej pary studentów dostępny jest na tablicy ogłoszeń Pracowni Chemii Nieorganicznej oraz wysłany mailowo do starostów poszczególnych grup.
4. Ćwiczenia podzielone są na dwa działy:
Blok I. Związki pierwiastków bloku s i p
Blok II. Związki pierwiastków bloku d
i realizowane równolegle w obu salach pracowni. Każdy student wykonuje łącznie 13 ćwiczeń z obu działów (w różnych proporcjach).
5. Ćwiczenia trwają pięć godzin lekcyjnych z półgodziną ruchomą przerwą. Studenci zamierzający wykorzystać przerwę zobowiązani są do zgłoszenia się u prowadzącego ćwiczenie asystenta oraz zlecenia obserwacji procesu i/lub aparatury osobie współwykonującej ćwiczenie.
6. Studenci są odpowiedzialni za powierzony im na czas trwania zajęć sprzęt, zarówno obecny w szafce ćwiczeniowej jak i wypożyczony na rewers. Warunkiem koniecznym do uzyskaniu wpisu do zeszytu laboratoryjnego jest zdanie kompletnej szafki ćwiczeniowej (rozliczenie zgodnie z listą wyposażenia szafki) wraz z kluczem do prowadzącego dane ćwiczenie. W przypadku braków lub zniszczenia sprzętu z szafki ćwiczeniowej, należy je uzupełnić w przeciągu dwóch tygodni i dopiero wtedy studenci uzyskają wpis o zaliczeniu. W przypadku zniszczenia bardziej kosztownego sprzętu laboratoryjnego, kwestie te będą one rozpatrywane indywidualnie. W sytuacjach, w których nie jest możliwe wskazanie winnego zniszczenia, odpowiedzialność za zaistniałą sytuację ponosi cała grupa.
7. Obecność na ćwiczeniach jest obowiązkowa i sprawdzana jest w ciągu pierwszych 15 min zajęć przez prowadzącego dane ćwiczenie. Na pierwszych ćwiczeniach po chorobie należy okazać zwolnienie lekarskie lub inny stosowny dokument. Inne zaświadczenia należy przedstawić przed zamierzoną nieobecnością (przypadki losowe, matura itp.).
8. W przypadku usprawiedliwionej nieobecności, student ma prawo odrabiać ćwiczenie w terminie uzgodnionym z prowadzącym, po wcześniejszym zaliczeniu części teoretycznej u prowadzącego to ćwiczenie. Odrobienie zajęć (części doświadczalnej) odbywa się na transzach innych grup (nie ma możliwości wykonywania dwóch ćwiczeń jednocześnie na tej samej transzy zajęć), przedstawiając stosowny wpis w zeszycie laboratoryjnym o zaliczonym kolokwium pisemnym.
9. Student zobowiązany jest do noszenia kitla i okularów ochronnych w trakcie przebywania na terenie Pracowni oraz przestrzegania przepisów BHP i p.poż.

LABORATORIA

Sposób oceny i warunki uzyskania zaliczenia - Punktowy System Oceniania

1. Każde ćwiczenie składa się z trzech części:
 - a) kolokwium
 - b) pracy doświadczalnej
 - c) pisemnego sprawozdania
2. Kolokwium jest to około 15-20 minutowa pisemna odpowiedź studenta na pytania przedstawione przez prowadzącego ćwiczenie. Pytania te dotyczą zagadnień zawartych w skrypcie (wstęp teoretyczny, wykonanie ćwiczenia, zagadnienia literaturowe).
3. Warunkiem koniecznym przystąpienia do wykonywania ćwiczenia jest uzyskanie minimum 2 pkt. z części A (wiedza niezbędna do wykonania ćwiczenia).
4. Za każde ćwiczenie student otrzymać może **0-10** pkt., w tym:

Kolokwium

A 0-4 pkt. wiedza niezbędna do wykonania ćwiczenia

B 0-3 pkt. znajomość zagadnień teoretycznych związanych z wykonywanym ćwiczeniem

Praca doświadczalna i pisemne sprawozdanie

C 0-3 pkt. raport z wykonania ćwiczenia + wykonanie ćwiczenia (w tym znajomość zagadnień i przestrzeganie przepisów BHP, dbałość o sprzęt, sprawność eksperymentalna)

Składowe oceny:

- A** Wiedza niezbędna do wykonania ćwiczenia obejmuje:
- znajomość tytułu, celu oraz przebiegu ćwiczenia
 - znajomość materiału teoretycznego przedstawionego do danego ćwiczenia w skrypcie
 - umiejętność napisania równań reakcji chemicznych prowadzonych w ramach wykonywanego ćwiczenia
 - umiejętność wykonania oraz interpretacja obliczeń rachunkowych potrzebnych do przeprowadzenia wybranych reakcji z danego ćwiczenia (np. obliczenia i przeliczanie stężeń, wydajności, przygotowanie roztworów mianowanych)
 - znajomość wzorów i nazw reagentów oraz innych składników układu reakcyjnego (np. rozpuszczalników) – bezpieczeństwo w odniesieniu do postępowania z reagentami używanymi w danym ćwiczeniu
 - znajomość sprzętu laboratoryjnego wykorzystywanego w ćwiczeniu oraz umiejętność jego wykorzystania do prowadzenia wybranych procesów, np. destylacja, prowadzenie ogrzewania pod chłodnicą zwrotną, sączenie pod zmniejszonym ciśnieniem
 - znajomość ogólnych zasad BHP związanych z wykonywanym ćwiczeniem, dotyczących m.in. używania wybranego sprzętu laboratoryjnego
- B** Znajomość zagadnień teoretycznych związanych z wykonywanym ćwiczeniem
- informacje zawarte w skrypcie dla danego ćwiczenia
 - zagadnienia podane w skrypcie do samodzielnego opanowania
 - dodatkowe zagadnienia podane przez prowadzącego ćwiczenie
- C** Część doświadczalna - wykonanie ćwiczenia
- poprawność wykonanych obliczeń do prowadzonych w danym ćwiczeniu reakcji chemicznych (stężenia, wydajności itd.)
 - sprawność eksperymentalna i umiejętność poprawnego posługiwania się sprzętem laboratoryjnym
 - jakość i czystość otrzymanych preparatów

- dbałość o sprzęt laboratoryjny
 - porządek na stanowisku pracy, mycie sprzętu laboratoryjnego
 - przestrzeganie przepisów BHP
5. Para studentów zobowiązana jest prowadzić zeszyt laboratoryjny, w którym wpisuje temat i cel ćwiczenia oraz wszystkie wyniki obliczeń rachunkowych niezbędnych do jego przygotowania i wykonania; wyniki badań identyfikacyjnych, wydajność preparatu oraz wnioski z jego wykonania. Każde ćwiczenie zalicza się na podstawie okazanego preparatu oraz wszystkich obliczeń związanych z jego wykonaniem, co skutkuje wpisem do zeszytu, który to potwierdza.
6. W przypadku rażącego naruszenia przepisów BHP prowadzący może przerwać wykonywanie ćwiczenia co skutkuje uzyskaniem 0 pkt. za wykonanie ćwiczenia.
7. Ocena końcowa jest pochodną sumy uzyskanych punktów za wszystkie ćwiczenia.

Ocena końcowa ZALICZENIE - jest pochodną sumy wszystkich uzyskanych punktów za wszystkie ćwiczenia – uzyskanie min. 60% maksymalnej możliwej liczby punktów ($13 \times 10 = 130$), tj. = 78 pkt (przy założeniu, że wszystkie ćwiczenia odbyły się planowo i z pełną punktacją).

Student ma prawo wglądu do swej "Karty osobowej" (u kierownika transzy) z ewidencją zaliczonych ćwiczeń oraz ocen cząstkowych.

- Uzyskanie poniżej 49,9% (<64,9 pkt.) maksymalnej możliwej liczby punktów skutkuje brakiem zaliczenia bez możliwości przystąpienia do pisania wyjściowego kolokwium zaliczeniowego z całości materiału teoretycznego
 - Uzyskanie 50 – 59,9% (65 – 77,9 pkt.) maksymalnej możliwej liczby punktów umożliwia uzyskanie zaliczenia na podstawie wyjściowego kolokwium zaliczeniowego z całości materiału teoretycznego
 - Uzyskanie 60,0 - 67,9% (78 – 88,3 pkt.) maksymalnej możliwej liczby punktów - ocena 3,0
 - Uzyskanie 68,0 - 75,9% (88,4 – 98,7 pkt.) maksymalnej możliwej liczby punktów - ocena 3,5
 - Uzyskanie 76,0 - 83,9% (98,8 – 109,1 pkt.) maksymalnej możliwej liczby punktów - ocena 4,0
 - Uzyskanie 84,0 - 91,9% (109,2 – 119,5 pkt.) maksymalnej możliwej liczby punktów - ocena 4,5
 - Uzyskanie 92,0 - 100% (119,6 – 130 pkt.) maksymalnej możliwej liczby punktów - ocena 5,0
8. Student jest zobowiązany do wykonania wszystkich ćwiczeń przewidywanych w ramach laboratorium. W przeciwnym razie uzyskuje 0 punktów z całości ćwiczenia. Nieobecność należy usprawiedliwić przedstawiając zwolnienie lekarskie lub inny stosowny dokument na pierwszych zajęciach podjętych po chorobie (nieobecności). Dopuszcza się w wyjątkowych przypadkach (zdrowotnych lub losowych) możliwość odrobienia ćwiczenia w terminie uzgodnionym z prowadzącym, po wcześniejszym zaliczeniu części teoretycznej u prowadzącego ćwiczenie. Odrobienie zajęć odbywa się na transzach innych specjalności (nie ma możliwości wykonywania dwóch ćwiczeń jednocześnie na tej samej transzy zajęć).
9. Do ćwiczeń obowiązuje materiał z wykładu kursowego „Podstawy chemii nieorganicznej” oraz z następujących podręczników:
- J. D. Lee „Zwięzła chemia nieorganiczna” wyd. III, PWN, W-wa 1994
 - A. Bielański „Podstawy chemii nieorganicznej” PWN, wyd. 6, W-wa 2012
 - F. A. Cotton, G. Wilkinson, P. L. Gaus, „Chemia nieorganiczna - podstawy” PWN, W-wa 1995
 - M. Cieślak-Golonka, J. Starosta, M. Wasielewski „Wstęp do chemii koordynacyjnej” PWN, W-wa 2010
 - P. Atkins, L. Jones „Chemia ogólna. Cząsteczki, materia, reakcje ” PWN, wyd. 1, W-wa 2016

PODSTAWOWE ZASADY BHP

Ogólne zasady organizacji bezpiecznej pracy laboratoryjnej:

1. Zabrania się przebywania w laboratorium bez odzieży i okularów ochronnych. Fartuch ochronny powinien być wymiarowy i zapięty na guziki.
2. Zabrania się przechowywania w laboratorium zewnętrznej odzieży osobistej oraz korzystania z telefonów komórkowych.
3. Zabrania się w laboratorium spożywania jakichkolwiek posiłków i palenia tytoniu.
4. Nie należy tarasować przejść w laboratorium.
5. Należy zachować daleko posuniętą ostrożność przy korzystaniu ze źródeł prądu elektrycznego – otoczenie źródła prądu powinno być utrzymane w stanie suchym. Nie wolno włączać i wyłączać źródeł prądu mokrymi rękoma.
6. Przy opuszczaniu stanowiska pracy należy sprawdzić stan urządzeń instalacji elektrycznej, wodnej i gazowej. Zauważone usterki zgłosić laborantowi względnie asystentowi prowadzącemu zajęcia.
7. Osobę pracującą w laboratorium zobowiązuje się do znajomości umiejętnego posługiwania się sprzętem przeciwpożarowym i udzielania właściwej pomocy w nagłych wypadkach.
8. Należy dbać o odpowiednie zabezpieczenia butli gazowych oraz instalacji doprowadzającej dany gaz. Butle gazowe mogą być magazynowane wyłącznie w miejscach specjalnie do tego celu przystosowanych.
9. Osoba prowadząca reakcję chemiczną ma obowiązek dokładnego zaznajomienia się z wszelkimi teoretycznymi możliwościami jej przebiegu. Należy przedsięwziąć wszelkie środki ostrożności na wypadek niepożądanego przebiegu procesu. Jeżeli reakcja zachodzi pod ciśnieniem, aparaturę należy umieścić za ochronnym ekranem. Jeżeli w wyniku reakcji mogą powstać szkodliwe dla zdrowia pary lub gazy, aparatura powinna znajdować się pod dyktando, względnie pod sprawnie działającym wyciągiem. Należy pamiętać o obowiązku neutralizacji szkodliwych par i gazów. Ponadto należy zapoznać się z toksycznością substancji występujących w procesie i sposobach zabezpieczenia przed ich działaniem.
10. Substancje stałe i płyny powinny być przechowywane we właściwych naczyniach (szczelne korki i właściwe oznakowanie na każdym naczyniu).
11. Wymaga się przestrzegania ładunku i czystości na stanowisku pracy.
12. Nie wolno pozostawiać rozlanych, względnie rozsypanych substancji chemicznych.
13. Do prac eksperymentalnych wymagających wysokiej temperatury lub podwyższonego ciśnienia należy bezwzględnie używać grubościennych, okrągłodennych kolb.
14. Do ogrzewania substancji nie wolno używać naczyń o niejednakowej grubości ścian, naczyń ze szkła lanego oraz naczyń posiadających złamania i kandy.
15. W miarę możliwości należy unikać stosowania stężonych kwasów i alkaliów, a jeżeli zachodzi konieczność ich używania należy bezwzględnie stosować okulary i rękawiczki ochronne.
16. Pipetowanie roztworów substancji chemicznych wykonywać z użyciem specjalnych pomp.
17. Pobieranie gazów z butli może odbywać się wyłącznie w obecności prowadzącego dane ćwiczenie, za pomocą przewodu przystosowanego do danego gazu.
18. Należy zapoznać się z lokalizacją wyjść przeciwpożarowych, gaśnic, kąpielki pierwszej pomocy, w którym znajduje się: apteczka, spis telefonów alarmowych, instrukcja udzielania pierwszej pomocy, specjalistyczna aparatura do płukania oczu oraz podstawowe substancje chemiczne służące do neutralizacji rozlanych lub rozsypanych niebezpiecznych związków chemicznych.
19. Należy stosować się do poleceń osób prowadzących zajęcia i laborantów.
20. Materiały odpadowe należy gromadzić w przeznaczonych do tego i odpowiednio oznaczonych pojemnikach.
21. Należy sygnalizować każdą niebezpieczną sytuację i zdarzenie.

POSTĘPOWANIE W WYPADKU ZAISTNIENIA NIEBEZPIECZEŃSTWA

W trakcie pracy laboratoryjnej możemy spotkać się z nagłymi i nieprzewidywanymi zdarzeniami np. pożar, porażenie prądem czy bezpośredni kontakt z substancjami chemicznymi, które mogą okazać się dla nas niebezpieczne. W takich sytuacjach należy natychmiast powiadomić osobę prowadzącą zajęcia lub laboranta, zachować spokój, rozsądek i pełną gotowość do niesienia pomocy poszkodowanemu oraz działań ratunkowych. Należy także zabezpieczyć miejsce zdarzenia, a w groźniejszych wypadkach konieczne jest wezwanie pomocy lekarskiej.

Pożary

- **instalacji elektrycznej:** odłączyć źródło prądu elektrycznego; przy gaszeniu nie wolno używać wody, gaśnic pianowych i hydronetek; należy stosować gaśnice śniegowe

- **płonąca odzież:** nie dopuścić, aby osoba w palącej się odzieży biegała i rozniecała ogień; jeżeli płonącej odzieży np. fartucha laboratoryjnego nie można szybko zdjąć ofiarę wypadku należy położyć na podłodze i zdużyć płomień kocem przeciwpożarowym lub kawałkiem grubej tkaniny i postępować jak przy oparzeniach

- **płonące odczynniki:** wyłączyć znajdujące się w sąsiedztwie palniki gazowe oraz źródła prądu; usunąć poszkodowanych w bezpieczne miejsce i przystąpić do gaszenia ognia. Mały płomień np. płonąca ciecz w zlewce można ugasić przykrywając naczynie wilgotnym ręcznikiem, ścierką czy większą zlewką odcinając dopływ powietrza. Przy gaszeniu pożaru wodę należy używać tylko w razie zapalenia się cieczy mieszającej się z wodą (np. alkohol, aceton, pirydyna itd.). W innych przypadkach należy używać koca gaśniczego, piasku czy odpowiednich gaśnic np. śniegowych. W przypadku zapalenia się siarkowodoru należy używać następujące środki gaśnicze: dwutlenek węgla, woda, proszki gaśnicze. Jako środek neutralizujący można stosować chlorek żelaza(III), mieszaninę siarczynu(VI) żelaza(III) z wapnem, którą dodaje się także do ścieków zawierających siarkowodor. Można również używać roztwory silnie alkaliczne.

Skaleczenia

- **skaleczenia powierzchowne:** rany nie dotykać palcami, sprawdzić czy w ranie nie ma widocznych kawałków szkła lub innych przedmiotów, przemyć ranę środkiem odkażającym (np. octanisept lub 3% woda utleniona) i założyć suchy jałowy opatrunek (apteczka znajduje się u laboranta) nie kłaść bezpośrednio na ranę waty, ligniny.

- **skaleczenia głębokie:** należy unieść zranioną część ciała do góry, zatamować krwawienie przez zewnętrzny ucisk, nałożyć na ranę opatrunek; nie wolno uciskać naczyń krwionośnych i stosować opasek uciskowych; nie usuwać z rany skrzepów krwi ani ciał obcych; skierować chorego do szpitala pełniącego dyżur.

Urazy oczu

W razie prysnięcia do oka kwasów, ługów itp.: - rozdzielić kciukiem i palcem wskazującym powieki - przepłukać oko dużą ilością czystej, letniej wody (strumień wody w kierunku od nosa do skroni) - nałożyć opatrunek ochronny - natychmiast skierować chorego do lekarza okulisty.

W razie zranienia gałki ocznej odłamkami szkła: - założyć na oko wyjałowiony opatrunek osobisty - natychmiast skierować chorego do lekarza okulisty. Uwaga: gdy ciało obce tkwi w gałce ocznej nie wolno go usuwać. Jeżeli natomiast obce ciało w oku tkwi pod powieką górną lub dolną można je przed założeniem opatrunku ostrożnie wyjąć brzeżkiem zwilżonej czystej chustki lub zwilżonym wacikiem.

Oparzenia i zatrucia

- **termiczne:** miejsca oparzenia należy natychmiast ochłodzić w strumieniu zimnej wody co najmniej przez 10-15 minut. Po schłodzeniu usunąć z oparzonego miejsca wszystkie uciskające przedmioty (pierścionki, zegarki, paski, buty itp.) oparzenia zakryć sterylnym opatrunkiem i lekko zabandażować; nie stosować opatrunków samoprzylepnych, maści i nie przekłuwać pęcherzy. Skierować chorego do lekarza.
- **prądem elektrycznym:** należy niezwłocznie odłączyć dopływ prądu i odciągnąć osobę porażoną od źródła porażenia; jeżeli jest to konieczne trzeba zastosować sztuczne oddychanie; poszkodowanego powinno się okryć kocem, zapewnić spokój i wezwać lekarza.
- **związkami chemicznymi:** wiele związków stosowanych w laboratorium chemii nieorganicznej ma właściwości trujące. Chemik powinien zatem dokładać wszelkich starań, aby zabezpieczyć się przed możliwością zatrucia i starannie unikać wdychania wszystkich par i pyłów oraz kontaktu cieczy i substancji stałych ze skórą. Przy oparzeniu substancjami żrącymi miejsca oblane należy niezwłocznie obficie spłukać strumieniem wody. Następnie założyć opatrunek i skierować chorego do lekarza. Przy zatruciach substancjami powodującymi objawy z tzw. okresem utajonym (siarczan dimetylu, anilina, nitrobenzen, itp.) nie wolno dopuścić do żadnego wysiłku fizycznego chorego, nawet jeżeli pozornie czuje się dobrze.

ZASADY POSTĘPOWANIA W PRZYPADKU ZATRUCIA ŁUGAMI, KWASAMI I INNYMI SUBSTANCJAMI SILNIE TOKSYCZNYMI

Ługi: NaOH, KOH, Ca(OH)₂, NH₃•H₂O

Działają silnie drażniąco na błony śluzowe dróg oddechowych, oczu i na skórę.

W przypadku zatrucia doustnych natychmiast podawać rozcieńczony roztwór CH₃COOH (100 g octu na 1 L wody), rozcieńczony sok z cytryny lub rozpuszczony w wodzie kwas cytrynowy, 3% kwas borny. Można podawać mleko. Nie podawać środków zobojętniających i nie prowokować wymiotów. Skierować poszkodowanego do lekarza.

W przypadku obłania zdjąć odzież, skórę zmyć obficie wodą i założyć jałowy opatrunek. Miejsc oparzonych nie należy pokrywać żadnymi tłuszczami. Jeżeli oparzeniu uległo oko, należy przemywać obficie wodą aż do czasu przekazania poszkodowanego pod opiekę lekarza.

Rozlany ług lub amoniak zmywać dużą ilością wody. Przy rozpuszczaniu stałego wodorotlenku najpierw napełnić naczynie wodą, uruchomić mieszadło i dopiero wtedy dozować małymi porcjami odpowiednio rozdrobniony wodorotlenek.

Kwasy: HNO₃, HCl, H₂SO₄, HF, stęż. CH₃COOH, HCOOH, (COOH)₂

Działają silnie parząco, żrąco i drażniąco na skórę, przewód pokarmowy, drogi oddechowe, oczy.

W przypadku zatrucia przez przewód pokarmowy kwasem azotowym należy natychmiast podać do picia dużą ilość ciepłej wody lub mleko, roztwór białka z jajek w wodzie, papkę z mąki, gęstą zawiesinę węgla aktywnego lub tlenku magnezu w wodzie. Nie wolno podawać roztworu sody oczyszczonej. Nie należy prowokować wymiotów.

W przypadku zatrucia inhalacyjnych kwasami usunąć chorego ze strefy zagrożenia, chronić przed utratą ciepła, zapewnić spokój oraz dopływ świeżego powietrza. Nie stosować sztucznego oddychania. Każdy wysiłek fizyczny może spowodować obrzęk płuc. W razie potrzeby podawać tlen do oddychania. Natychmiast wezwać lekarza.

W przypadku oblania kwasami zdjąć polaną odzież, a skórę przemywać wodą przez co najmniej 15 minut. W przypadku dostania się kwasu do oka, gałkę oczną obficie przepłukiwać wodą. Nie wolno stosować środków neutralizujących. Wezwać lekarza.

W przypadku rozlania kwasu zmyć go jak najszybciej dużą ilością wody.

Uwaga: przy rozcieńczaniu należy kwas wlewać do wody – nigdy odwrotnie! Wszelkie prace ze stężonymi kwasami należy wykonywać w odzieży i okularach ochronnych oraz rękawiczkach.

Chlorowce: Cl_2 , Br_2 , I_2

Wdychanie wysokich stężeń prowadzi do śmierci w ciągu 30 – 60 minut (Cl_2 – 0,1 – 0,15 mg/L¹). Silne stężenia działają drażniaco na błony śluzowe, wywołują silne bóle oczu, łzawienie, silny suchy kaszel napadowy, zapalenie skóry itp. Poszkodowanego należy wynieść z miejsca zagrożenia (ratujący musi być w masce!), chronić przed utratą ciepła, zapewnić całkowity spokój i bezruch – wysiłek może spowodować obrzęk płuc. Podać tlen bez dodatku CO_2 (z chlorem CO_2 tworzy fosgen) – wezwać szybko lekarza.

Gazy Toksyczne: CO , NO_2 , SO_2

CO – gaz duszący, łączy się z hemoglobina w wyniku czego powstaje karboksyhemoglobina. W rezultacie zablokowania hemoglobiny następuje głód tlenowy organizmu i w krańcowym przypadku śmierć. Poszkodowanego usunąć ze szkodliwej atmosfery, podawać do oddychania tlen z 5-7% dodatkiem CO_2 oraz środki pobudzające (kardiamid, kofeinę). Chronić przed utratą ciepła, zapewnić absolutny spokój i bezruch. Chorego przekazać do szpitala.

NO_2 – działa drażniaco i dusząco, oddziałuje bezpośrednio na układ sercowo-naczyniowy i nerwowy. Niespodziewane zachłyśnięcie powietrzem o wysokim stężeniu tlenków azotu może wywołać śmierć wskutek zatrzymania oddechu. Poszkodowanego usunąć ze skażonej atmosfery – zapewnić spokój i bezruch, podawać przez dłuższy czas tlen, zapewnić pomoc lekarską.

SO_2 – drażni przede wszystkim górne, a przy silniejszym stężeniu także i głębokie partie dróg oddechowych. Ulegając rozprowadzeniu w wydzielinie błon śluzowych tworzy H_2SO_4 , który działa drażniaco na błony śluzowe. Przy stężeniu 1,4 – 1,7 mg/L, śmierć występuje w ciągu 30-60 min w trakcie kontaktu bezpośredniego lub wskutek procesów następczych. Przy podrażnieniu przepłukać nos, usta i gardło 0,5% roztworem kwaśnego węglanu sodu. Oczy płukać czystą wodą. Przy cięższych zatruciach usunąć chorego z zanieczyszczonej atmosfery, zapewnić spokój, chronić przed utratą ciepła, podawać tlen do oddychania, zapewnić opiekę lekarską.

Rtęć i jej związki

Są silnymi truciznami komórkowymi. Toksyczność zależy od rozpuszczalności. Rtęć metaliczna doustnie jest mało szkodliwa. Najgroźniejsze są zatrucia parami rtęci, a przede wszystkim jej alkilowe pochodne (szczególnie MeHg^+). Rtęć i jej związki atakują przede wszystkim narządy wydzielania wewnętrznego (przy oparach rtęci- płuca), serce i układ nerwowy (w którym ulegają częściowej akumulacji, min. w mózgu). Dla nieorganicznych związków rtęci jak i jej alkilowych pochodnych LD_{50} wynosi 10 – 20mg/kg. Ostre zatrucia parami rtęci należą do wyjątków. W przypadku zatruc przewlekłych – konieczna opieka lekarska.

Usuwanie rozlanej rtęci Rtęć należy starannie zebrać a pozostałość posypać aktywnym węglem jodowanym, sproszkowaną siarką bądź pyłem cynkowym. Oczyszczanie na mokro: zmyć roztworem wapna chlorowanego, a po dwóch dniach roztworem siarczku sodowego. Pomieszczenie zamknąć na około 6-8 dni

¹ W. Seńczuk „Toksykologia współczesna” wyd. I, PZWL, W-wa 2012 (dodruk 2017)

i utrzymywać w nich możliwie wysoką temperaturę (opary rtęci). Po tym czasie wykonywać kontrolne analizy na zawartość par rtęci w powietrzu oraz bardzo dokładnie wywietrzyć pomieszczenie.

TELEFONY ALARMOWE:

Numer alarmowy - **112**

Pogotowie ratunkowe – **999**

Straż pożarna – **998**

PIKTOGRAMY OKREŚLAJĄCE RODZAJ ZAGROŻENIA

Zagrożenia fizykochemiczne		Zagrożenia dla zdrowia	
	Związki wybuchowe lub samo reaktywne		Toksyczność ostra (droga pokarmowa, po naniesieniu na skórę, po narażeniu inhalacyjnym)
	- Łatwopalne gazy, aerozole, substancje ciekłe i stałe, - Substancje i mieszaniny samo reaktywne, - Substancje ciekłe i stałe piroforyczne, - Substancje i mieszaniny samonagrzewające się, - Substancje i mieszaniny, które w kontakcie z wodą wydzielają gazy łatwopalne, - Nadtlenki organiczne		- Działanie żrące na skórę, - Poważne uszkodzenie oczu
	Utleniające gazy, substancje stałe i ciekłe		- Toksyczność ostra (droga pokarmowa, po naniesieniu na skórę, po narażeniu inhalacyjnym), - Działanie drażniące na skórę i oczy, - Działanie uczulające na skórę, - Działanie drażniące na drogi oddechowe, - Skutek narkotyczny
	- Gazy pod ciśnieniem: - Gazy sprężone - Gazy skroplone - Gazy skroplone schłodzone - Gazy rozpuszczone		- Działanie uczulające na drogi oddechowe, - Działanie szkodliwe i mutagenne na komórki rozrodcze, - Rakotwórczość, - Działanie toksyczne
	Substancje korodujące metale	Zagrożenia dla środowiska	
			- Niebezpieczne dla środowiska w szczególności stwarzające zagrożenie dla środowiska wodnego - Stwarzające zagrożenie dla warstwy ozonowej

Do każdego ćwiczenia należy bezwzględnie stosować rękawiczki, okulary oraz odzież ochroną.

Materiały dotyczące BHP opracowała:
dr Magdalena Jankowska - Wajda

SPIS STOSOWANYCH SKRÓTÓW

Ac – grupa acetylowa, $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$

acac – acetyloacetonian

AcOH – kwas octowy

ala - alanina

bpy – bipyrydyna

C_p – stężenie procentowe roztworu

dmu - *N,N'*-dimetylomocznik

Et – grupa etylowa, $-\text{C}_2\text{H}_5$

M – stężenie molowe roztworu

Me – grupa metylowa, $-\text{CH}_3$

N – stężenie normalne roztworu

nb – 1-norbornyl

Ph – grupa fenylowa, $-\text{C}_6\text{H}_5$

pyr – pirydyna

tpy – terpirydyna

trenMe₆ – tris(2-dimetyloamino)etyloamina

BLOK I

ZWIĄZKI PIERWIASTKÓW BLOKU *s i p*

ĆWICZENIE I₁

GRUPA 2 – BERYLOWCE.

ZWIĄZKI MAGNEZU, WAPNIA ORAZ BARU

WPROWADZENIE

Berylowce zwane również pierwiastkami ziem alkalicznych należą do drugiej grupy układu okresowego i obejmują następujące pierwiastki: beryl, magnez, wapń, stront, bar oraz rad, które w stanie podstawowym posiadają konfigurację elektronów walencyjnych ns^2 . Berylowce należą do reaktywnych pierwiastków, a ich związki są dwuwartościowe oraz zazwyczaj bezbarwne. Podobieństwa właściwości pomiędzy pierwiastkami tej grupy są bardzo wyraźne, jednakże beryl ze względu na małe rozmiary oraz najwyższą elektroujemność znacząco odbiega od pozostałych pierwiastków drugiej grupy układu okresowego, co przejawia się chociażby tendencją do tworzenia wiązań o charakterze kowalencyjnym w bezwodnych związkach, a nie jonowym jak to ma miejsce w przypadku pozostałych pierwiastków ziem alkalicznych.

Rozpowszechnienie pierwiastków ziem alkalicznych w przyrodzie jest bardzo zróżnicowane. Beryl występuje w skorupie ziemskiej w niewielkich ilościach, głównie w minerałach krzemianowych oraz glinokrzemianowych: beryl ($\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$) oraz fenakit Be_2SiO_4 . Wapń i magnez należą do pierwiastków o bardzo dużym rozpowszechnieniu w przyrodzie. Występują one w postaci takich minerałów jak: magnezyt (MgCO_3), dolomit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), kizeryt ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), czy też karnalit $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Oba metale występują także w wodach mineralnych natomiast zawartość soli magnezu w morzach i oceanach osiąga wartość nawet 0,5%. Stront oraz bar należą do pierwiastków o małym rozpowszechnieniu w przyrodzie. Znaleźć je można w postaci łatwo dostępnych minerałów: celestyn (SrSO_4), baryt (BaSO_4), stroncjanit (SrCO_3) oraz wityryt (BaCO_3). Rad występuje w skorupie ziemskiej w znikomych ilościach głównie w minerałach uranowych takich jak blenda smolistą.

Największą odporność chemiczną spośród wszystkich metali ziem alkalicznych wykazuje beryl. Nie reaguje on z wodą w temperaturze pokojowej ani po podgrzaniu, na powietrzu pokrywa się cienką, ochronną warstwą tlenku. Magnez reaguje z wodą dopiero, jednakże po ogrzaniu tworząc $\text{Mg}(\text{OH})_2$ z wydzielaniem wodoru, natomiast w kontakcie z tlenem atmosferycznym pokrywa się warstwą tlenku. Pozostałe berylowce reagują z wodą i tlenem już w temperaturze pokojowej, dlatego przechowywane są one zazwyczaj pod warstwą nafty.

Ze wzrostem promienia jonowego berylowców wzrasta tendencja do tworzenia nadtlenków. Beryl nie tworzy nadtlenku, nadtlenki wapnia i magnezu powstają w wyniku reakcji utleniania wodorotlenków nadtlenkiem wodoru. Stront i bar tworzą nadtlenki także w trakcie spalania w powietrzu.

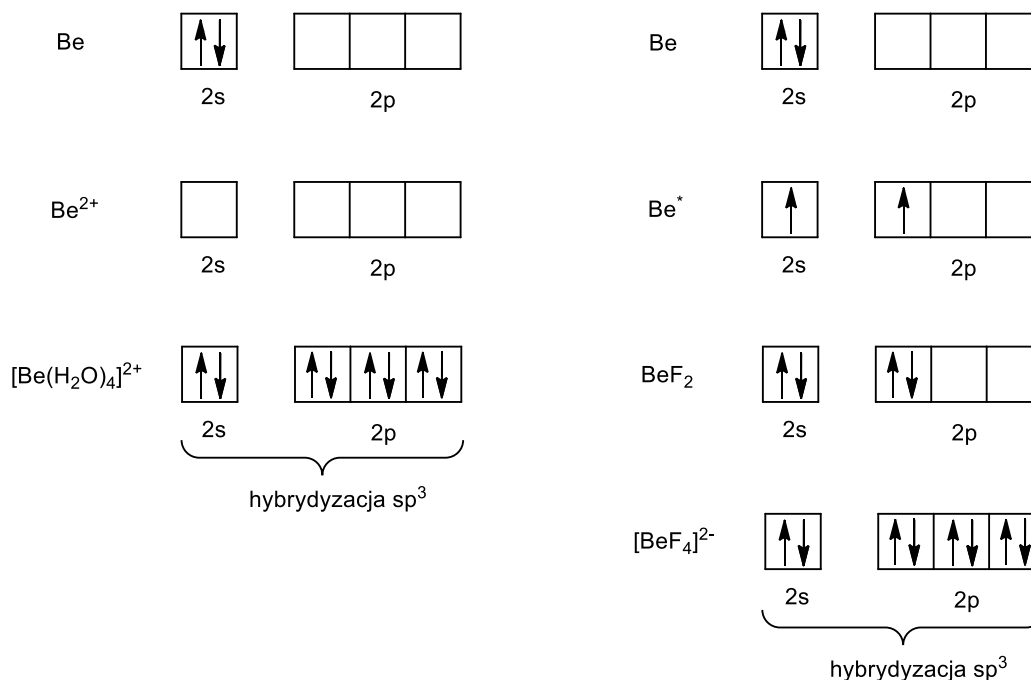


Spośród nadtlenków 2 grupy największe znaczenie odgrywa nadtlenek baru, którego dawniej używano do otrzymywania tlenu na drodze termicznego rozkładu (powyżej 1000 K) oraz nadtlenku wodoru w reakcji z kwasami.

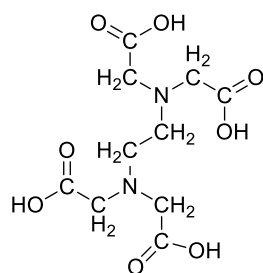
Wszystkie berylowce łatwo reagują z kwasami, tworząc odpowiednią sól z wydzielaniem wodoru. Pamiętać należy, że beryl ulega pasywacji w obecności kwasu azotowego(V) a magnez ulega pasywacji w obecności kwasu fluorowodorowego. Metaliczny beryl oraz wodorotlenek ma właściwości amfoteryczne,

tzn. rozpuszczają się w stężonych roztworach mocnych zasadach natomiast pozostałe pierwiastki tej grupy są chemicznie odporne na działanie zasad.

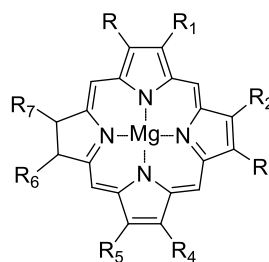
Spośród pierwiastków grupy 2 tylko beryl wykazuje dużą tendencję do tworzenia związków koordynacyjnych, co jest związane z małym rozmiarem jonu Be^{2+} i łatwością przyjmowania par elektronowych ligandów. Wiązanie koordynacyjne (donorowo-akceptorowe) powstaje z udziałem pustych orbitali 2s i 2p, które ulegają hybrydyzacji sp^3 . Brak orbitali d w powłoce walencyjnej berylu wyjaśnia dlaczego atom ten nie przyjmuje liczb koordynacyjnych wyższych niż 4. Sole berylu ulegają hydrolizie tworząc tetraedryczne jony kompleksowe $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Znane są trwałe sole o charakterze jonowym, np. $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$, $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$, natomiast fluorek berylu łatwo koordynuje dwa jony fluorkowe tworząc $[\text{BeF}_4]^{2-}$.



Znanych jest także wiele trwałych związków chelatowych berylu. Przykładowo odparowując wodorotlenek berylu z kwasem octowym tworzy się zasadowy octan berylu $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$. Otrzymano także kompleksy z takimi ligandami jak szczawianowy, pirokatecholoowy czy też acetyloacetonianowy. We wszystkich wymienionych kompleksach jon berylu jest tetraedrycznie otoczony przez atomy donorowe pochodzące od ligandów. Toksyczność związków berylu można z dużym prawdopodobieństwem powiązać z łatwością tworzenia rozpuszczalnych związków kompleksowych. Pozostałe berylownce w związkach kompleksowych przyjmować mogą także wyższe liczby koordynacyjne (zazwyczaj 6, 8 oraz 12). Liczba znanych związków donorowo-akceptorowych magnezu i pozostałych pierwiastków 2 grupy jest nieliczna. Najważniejszym związkiem kompleksowym magnezu jest chlorofil, zielony barwnik liści, w którym jon magnezu znajduje się w środku płaskiego układu pierścieniowego zwanego porfiryną. Wapń, stront oraz bar tworzą tylko kompleksy z ligandami, takimi jak acetyloaceton lub kwas etylenodiaminotetraoctowy (EDTA), którego cząsteczka zawiera cztery donorowe atomy tlenu i dwa donorowe atomy azotu.



EDTA



CHLOROFIL

Spośród berylowców magnez tworzy ważną grupę związków metaloorganicznych - odczynniki Grignarda. Jest to grupa związków powszechnie wykorzystywana w syntezie organicznej np. do otrzymywania alkoholi z ketonów oraz aldehydów. Otrzymuje się je na drodze reakcji magnezu z halogenkiem (Cl, Br lub I) alkilowym lub arylowym w bezwodnym rozpuszczalniku organicznym, np. w eterze dietylowym lub tetrahydrofuranie.



ZAGADNIENIA DO OPRACOWANIA

1. Ogólne właściwości metali 2 grupy układu okresowego
2. Odmienne właściwości berylu i jego związków
3. Najważniejsze związki berylowców i ich zastosowanie
4. Występowanie w przyrodzie berylowców
5. Związki kompleksowe berylowców
6. Związki metaloorganiczne metali 2 grupy układu okresowego

OPIS ĆWICZENIA

ZADANIE 1. Preparatyka węglanu magnezu MgCO_3

2,5 g krystalicznego siarczanu(VI) magnezu rozpuścić w 20 mL wody i ogrzać. W drugiej zlewce przygotować roztwór 2,2 g krystalicznego węglanu sodowego w 20 mL wody i również ogrzewać. Zlewkę z gorącym siarczanem(VI) magnezu umieścić na mieszadle magnetycznym i powoli mieszając dodać gorący roztwór węglanu sodu. Otrzymaną mieszaninę ogrzewać przez 20 min. Wytrącony osad odsączyć na lejku Büchnera i przemywać dokładnie wodą. Preparat wysuszyć w suszarce w temperaturze 70°C. Obliczyć wydajność reakcji.

ZADANIE 2. Preparatyka octanu wapnia $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

W zlewce o pojemności 250 mL przygotować 100 mL 10% wodnego roztworu kwasu octowego. Roztwór ogrzać do temperatury 60°C i stopniowo dodać CaCO_3 (obliczyć niezbędną ilość) do momentu ustania wydzielania się CO_2 . Mieszaninę ogrzewać przez 10 min na łaźni wodnej, po upływie tego czasu przesączyć bez chłodzenia (na gorąco) na lejku Büchnera. Osad na lejku przemyć kilkoma porcjami alkoholu etylowego lub acetonu. Powstałe ciało stałe suszyć na powietrzu, obliczyć wydajność otrzymanego produktu w przeliczeniu na $[\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ oraz przybliżoną ilość cząsteczek wody w 1 molu uzyskanej, uwodnionej postaci związku $(\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$.

ZADANIE 3. Preparatyka siarczanu baru BaSO_4

W zlewce o pojemności 250 mL rozpuścić 2,2 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w 10 mL wody destylowanej. Następnie powoli dodać roztworu 0,9 mL stężonego H_2SO_4 w 5 mL wody. Po wypadnięciu osadu sprawdzić, czy strącenie jest całkowite (dodając kilka kropli rozcieńczonego H_2SO_4), a następnie mętny roztwór sący się na leжку Büchnera. Uzyskany osad przemywa się 3-4 razy wodą destylowaną. Otrzymany produkt suszyć w temperaturze 50-70°C. Obliczyć wydajność reakcji.

ZADANIE 4. Preparatyka nadtlenku baru BaO_2

Do roztworu 4 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w 10 mL wody destylowanej dodać mieszając 10 mL 30% roztworu H_2O_2 , a następnie 8 mL roztworu $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,91 \text{ g/cm}^3$, $C_p = 24\%$). Osad przemywać 2-3 razy zimną wodą przez dekantację, odsączyć i przemywać na sączku. Preparat suszyć w porcelanowej parownicy w temperaturze 50-70°C, a gdy stanie się sypką masą – w temperaturze 75-80°C. Obliczyć wydajność reakcji.

ZAGROŻENIA ZWIĄZANE Z WYKONYWANYM ĆWICZENIEM

Lp	Związek chemiczny	Piktogramy
1.	Węglan sodu (dekahydrat) ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	
2.	Kwas octowy (CH_3COOH)	
3.	Węglan wapnia (bezwodny) (CaCO_3)	
4.	Chlorek Baru (BaCl_2)	
5.	Kwas siarkowy(VI) (H_2SO_4)	
6.	Nadtlenek baru (BaO_2)	
7.	Woda amoniakalna ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	
8.	Nadtlenek wodoru (H_2O_2)	

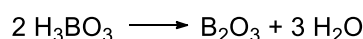
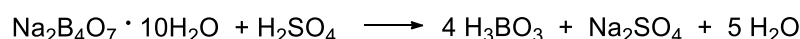
Ćwiczenie opracował:
Prof. UAM dr hab. Grzegorz Hreczycho

ĆWICZENIE I₂

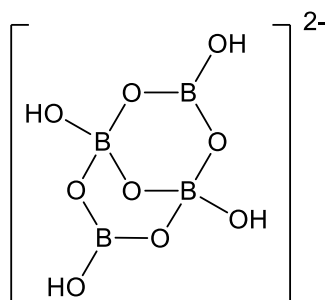
GRUPA 13 – BOROWCE. ZWIĄZKI BORU

WPROWADZENIE

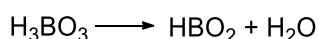
Bor w naturze nie występuje w stanie wolnym, lecz w postaci minerałów, w których związany jest głównie z tlenem. Dwa najbardziej rozpowszechnione źródła boru to boraks rodzimy $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ i kernit $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ oraz tinkalkonit $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ale to boraks jest obecnie głównym reagentem do przemysłowego otrzymywania boru. Pierwszym krokiem do pozyskania pierwiastkowego boru z boraksu jest jego przemiana do kwasu borowego, który następnie w trakcie ogrzewania przechodzi w tritlenek boru.



Struktury minerałów oksoboranowych są skomplikowane. Aniony oksoboranowe składają się zazwyczaj z płaskich trójkątnych grup $[\text{BO}_3]$, połączonych ze sobą poprzez atomy tlenu podobnie jak grupy $[\text{SiO}_4]$ w krzemianach i grupy $[\text{PO}_4]$ w skondensowanych fosforanach. W dużych anionach oksoboranowych charakterystyczne jest występowanie obok trójkątnych grup $[\text{BO}_3]$ także tetraedrycznych struktur $[\text{BO}_4]$ w dużych anionach oksoboranowych. W przypadku boraksu, najczęściej podawany wzór $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ jest tylko wzorem odzwierciedlającym skład stechiometryczny, nie uwzględniającym w żaden sposób jego struktury. W rzeczywistości w boraksie występują aniony o składzie $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ zawierające w swojej strukturze dwa atomy boru o liczbie koordynacyjnej 4 i dwa o liczbie koordynacyjnej 3.

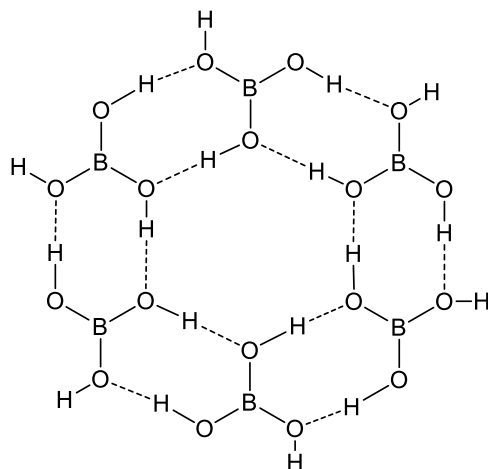


Znane są dwa kwasy borowe: kwas trioksoborowy (ortoborowy) – H_3BO_3 , którego bezwodnikiem jest tritlenek boru oraz kwas dioksoborowy (metaborowy) – HBO_2 otrzymywany w reakcji odwodnienia kwasu trioksoborowego.

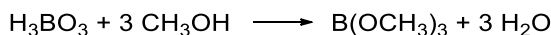


Kwas trioksoborowy jest bardzo słabym, jednoprotowym kwasem, który w wodnych roztworach wykazuje właściwości kwasu Lewisa. Nie działa jako typowy donator protonów, lecz jako akceptor anionów wodorotlenowych. Ponadto kwasowość wodnych roztworów kwasu trioksoborowego bywa różnie interpretowana. Badania silnie alkalicznych roztworów H_3BO_3 wykazały obecność jonów $\text{B}(\text{OH})_4^-$ co prowadzi do wniosku, że ich kwasowość pochodzi wyłącznie z autodysocjacji wody. Cząsteczki H_3BO_3 są

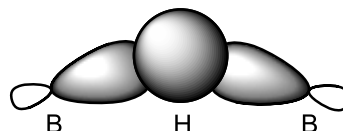
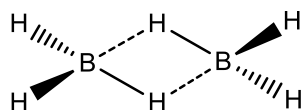
plaskie. Kwas trioksoborowy jest bezbarwną substancją stałą o postaci heksagonalnych, przeświecających łusek, dość śliskich w dotyku. Właściwości te wynikają z budowy krystalicznej – H_3BO_3 , podobnie jak grafit, tworzy sieć warstwową, w której cząsteczki kwasu połączone są ze sobą wiązaniami wodorowymi.



W obecności środków odciągających wodę kwas trioksoborowy tworzy z alkoholami estry. Z alkoholem metylowym daje ester metylowy:

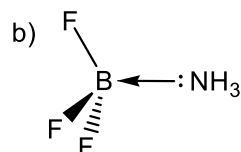
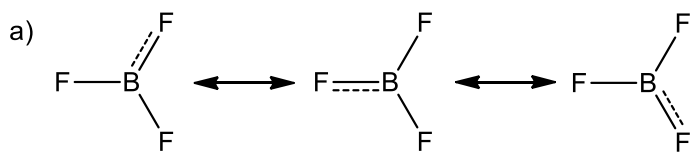


Borany są związkami bardzo interesującymi, nie zawierają bowiem dostatecznej liczby elektronów, by utworzyć oczekiwaną liczbę wiązań kowalencyjnych; są to więc związki z deficytem elektronów. Diboran zawiera np. dwanaście elektronów walencyjnych; po trzy pochodzą od dwóch atomów boru, sześć od sześciu atomów wodoru.



Zhybrydizowany orbital sp^3 każdego atomu boru przenika się z orbitalem $1s$ atomu wodoru, tworząc zdelokalizowany orbital molekularny obejmujący wszystkie trzy jądra, zawierający jedną parę elektronową i stanowiący jeden z mostków. Jest to wiązanie 2-elektronowe - trójęcentrowe.

Deficyt elektronów występuje również w cząsteczkach trójhaleńków boru. W wyniku hybrydyzacji jednego orbitalu s i dwóch orbitali p , uczestniczących w wiązaniu, powstaje trójkątna cząsteczka płaska. Pusty orbital $2p$ atomu boru nieuczestniczący w hybrydyzacji, jest prostopadły do płaszczyzny trójkąta i może przyjąć parę elektronową zapełnionego orbitalu p dowolnego z trzech atomów fluoru tworząc koordynacyjne wiązanie π . W wyniku tego atom boru uzyskuje oktet elektronowy (a). Ponadto halogenki boru wykazują zdolność do tworzenia związków addycyjnych z cząsteczkami zawierającymi wolne pary elektronowe, na przykład z aminami, kompensując w ten sposób deficyt elektronowy (b).



ZASTOSOWANIE

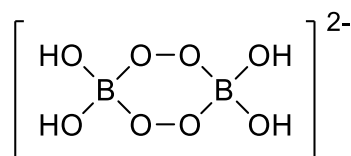
Związki boru ze względu na swoje właściwości mają wiele zastosowań, także przemysłowych. Tlenki boru czy boraks nadal wykorzystywane w przemyśle szklanym m.in. do produkcji szkła borokrzemowego, które charakteryzuje się wysoką odpornością chemiczną i dużą odpornością na zmiany temperatury pracy.

Związki boru wykazują także właściwości antyseptyczne, m.in. kwas trioksoborowy używany jest w dermatologii i kosmetyce, jako insektycyd czy w produkcji szkła.

Peroksoborany (nadtlenooksoborany) i peroksohydraty oksoboranów

To dwie grupy związków, często mylonych. Podobna nazwa może być myląca, są to jednak dwie, odrębne grupy związków.

Peroksoborany (nadtlenooksoborany) - to grupa związków, w których strukturze występuje mostek nadtlenkowy O₂²⁻ pomiędzy dwoma atomami boru. Z tego względu, w podwyższonej temperaturze, w wodzie rozkłada się z wydzielaniem tlenu, co nadaje mu właściwości utleniające (wykorzystywane m.in. w środkach piorących).



Nadtlenooksoboran sodu NaBO₃•nH₂O może krystalizować w postaci trzech typów hydratów (n = 1, 3, 4). Najważniejsze przemysłowe znaczenie mają monohydrat: NaBO₃•H₂O i NaBO₃•4H₂O (przemysłowo otrzymywane na drodze elektrolitycznego utleniania boraksu). Mimo prostego wzoru sumarycznego, powyższe hydraty nie są zbudowane z prostych jonów [BO₃]⁻. Podstawową jednostkę strukturalną tego związku stanowi cykliczny anion (rys. powyżej). Dlatego też właściwy wzór sumaryczny, który sugeruje obecność mostku nadtlenkowego i 2 jednostek boru powinien mieć postać: **Na₂[B₂(O₂)(OH)₄]⁻•6H₂O**.² Nadtlenooksoborany są stosowane w lecznictwie i kosmetyce (w preparatach do rozjaśniania włosów, pastach do wybielania zębów) jako antyseptyk, czy jako dodatek do proszków do prania, a także w nawozach sztucznych i herbicydach.

Peroksohydraty oksoboranów – to grupa związków, która w swojej strukturze zawierają wbudowane cząsteczki krystalizacyjnej formy cząsteczki H₂O₂, czyli np. NaBO₂•H₂O₂•3H₂O a także Na₂B₄O₇•H₂O₂•9H₂O. A sposób ich syntezy jest inny niż dla peroksoboranów.

ZAGADNIENIA DO OPRACOWANIA

1. Różnice pomiędzy borem i glinowcami. Podobieństwa pomiędzy borem i krzemem
2. Tlenowe związki boru. Kwasy oksoborowe i ich pochodne
3. Borany, poliborany, karboborany - struktury i właściwości - wiązanie trójęntrowe
4. Właściwości akceptorowe boru i jego związków, przykłady

OPIS ĆWICZENIA**ZADANIE 1. Preparatyka kwasu trioksoborowego - H₃BO₃**

5 g sproszkowanego boraksu rozpuścić w 10 mL wrzącej wody. Jeśli boraks zawierał nierozpuszczalne zanieczyszczenia, roztwór przesączyć na gorąco przemywając zlewkę i sączeek 3 mL gorącej wody. Do klarownego, jeszcze ciepłego roztworu dodawać stopniowo 1 mL stężonego kwasu siarkowego(VI) silnie mieszając. Otrzymany roztwór ochłodzić wodą, odsączyć wydzielone kryształy kwasu trioksoborowego i przemyć je zimną wodą. Obliczyć wydajność reakcji.

² C. Housecroft and A. Sharpe, "Inorganic Chemistry" (4th Edition), Pearson Education Limited, 2012

Identyfikacja H_3BO_3

0,3 g otrzymanego kwasu rozpuścić w minimalnej ilości metanolu. Dodać kilka kropel stężonego kwasu siarkowego(VI). Roztwór przenieść na szalkę Petriego lub szkiełko zegarkowe i ostrożnie podpalić (pod dygestorium).

Zielone zabarwienie płomienia świadczy o obecności kwasu borowego, który w obecności kwasu siarkowego(VI) reaguje na drodze reakcji estryfikacji z metanolem, tworząc ester metylowy kwasu trioskoborowego – lotny ester, efektem czego jest intensywne zielone zabarwienie płomienia.

ZADANIE 2. Preparatyka boraksu - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

2,5 g H_3BO_3 umieścić w zlewce, na maszynie do ogrzewania i dodawać powoli gorącej wody destylowanej, do całkowitego jego rozpuszczenia.

3 g Na_2CO_3 umieścić w drugiej zlewce i rozpuścić w jak najmniejszej ilości zimnej wody destylowanej. Do ciepłego roztworu kwasu (umieszczonego nadal na maszynie grzewczej) dodawać powoli, mieszając przygotowany zimny roztwór Na_2CO_3 . Otrzymaną mieszaninę ogrzewać i odparować wodę w ilości do ok. 1/3 ilości roztworu (w zlewce na płytce grzejnej). Uzyskany roztwór chłodzić w łaźni lodowej, pocierając bagietką o dno zlewki celem wytracenia kryształów. Wytrącone po ochłodzeniu kryształy odsączyć na lejku Büchnera, przemyć niewielką ilością alkoholu etylowego. Suszyć na powietrzu lub w suszarce w temperaturze 65-75°C. Obliczyć wydajność reakcji.

ZADANIE 3. Preparatyka nadtlenooksoboranu sodowego - $[\text{NaBO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$

6 g sproszkowanego boraksu rozpuścić w 7,5 mL ciepłej wody (jeśli boraks zawierał nierozpuszczalne zanieczyszczenia, roztwór przesączyć na gorąco przemywając zlewkę i sącze 3 mL gorącej wody) i dodać roztwór 1,2 g NaOH w 10 mL wody. Roztwór ochłodzić do temperatury pokojowej i dodać 4 mL 30% nadtlenku wodoru. Po pewnym czasie z roztworu, który należy co pewien czas mieszać, wydzielają się kryształy. Otrzymany produkt odsączyć na lejku Büchnera, przemywając najpierw zimną wodą, a następnie alkoholem etylowym. Obliczyć wydajność reakcji.

ZAGROŻENIA ZWIĄZANE Z WYKONYWANYM ĆWICZENIEM

Lp	Związek Chemiczny	Piktogramy
1.	Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	 
2.	Kwas siarkowy(VI) (H_2SO_4)	
3.	Metanol (MeOH)	  
4.	Kwas triksoborowy (H_3BO_3)	 
5.	Wodorotlenek sodu (NaOH)	
6.	Perhydrol (30% H_2O_2)	 
7.	Eter dietylowy (Et_2O)	 
8.	Węglan sodu (Na_2CO_3)	

Ćwiczenie opracował:
Mgr Marcin Walczak

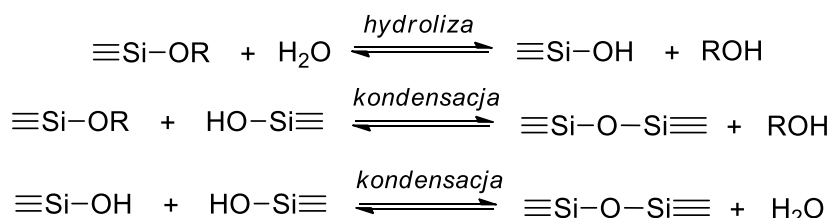
ĆWICZENIE I₃

GRUPA 14 – WĘGLOWCE CZ. 1. ZWIĄZKI KRZEMU

WPROWADZENIE

Krzem jest drugim, zaraz po tlenie, najbardziej rozpowszechnionym w przyrodzie pierwiastkiem i stanowi ok. 28% skorupy ziemskiej. Występuje w postaci różnorodnych minerałów krzemianowych oraz kwarcu, SiO₂. Czysta krzemionka występuje w postaci kilku odmian krystalicznych, z których najpopularniejsze to kwarc, trydymit i krystobalit. W wyniku ogrzewania przekształcają się one w siebie wzajemnie, przemiany te są jednak bardzo powolne. Niezależnie od prezentowanej struktury krystalicznej atom krzemu jest zawsze tetraedrycznie związany z czterema atomami tlenu, a każdy atom tlenu jest wspólny dla dwóch tetraedrów tworząc rozbudowane struktury przestrzenne. Krzemionka podobnie jak krzem jest bardzo mało reaktywna. Ulega reakcji z fluorem i kwasem fluorowodorowym tworząc lotny tetrafluorek krzemu SiF₄, który pod wpływem działania wody ulega hydrolizie i przekształceniu w słaby kwas ortokrzemowy H₄SiO₄. W wyniku reakcji z alkaliami tworzy krzemiany, co wskazuje na kwasowy charakter ditlenku krzemu.

Metoda otrzymywania krzemionki ma zasadniczy wpływ na jej końcowe właściwości takie jak powierzchnia właściwa, porowatość, wielkość cząstek i charakter hydrofilowo- hydrofobowy. Jedną z najbardziej znanych i powszechnie stosowanych jest metoda zol-żel, która polega na reakcji hydrolizy i późniejszej kondensacji alkoksylanów, np. tetraetoksylanu, zgodnie z poniższym schematem.

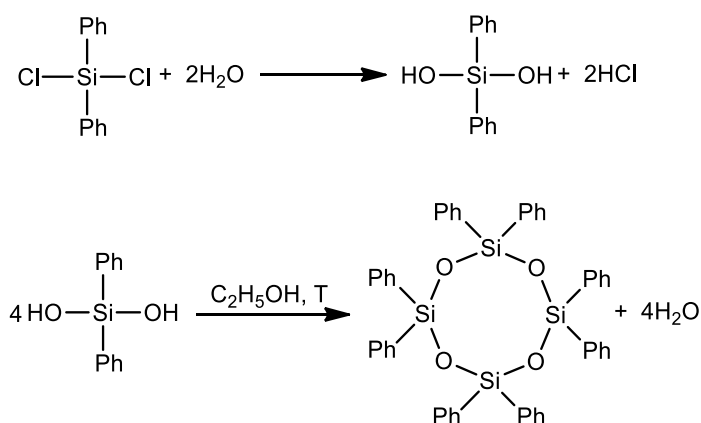


Wydajność reakcji otrzymywania krzemionki wyżej wymienionym sposobem zależy od kilku czynników między innymi od środowiska reakcji, czasu jej trwania, stosunku molowego krzemu względem wody oraz stężenia reagentów. Krzemionka dobrze przepuszcza promieniowanie widzialne i nadfioletowe dlatego stosowana jest w optyce (np. do wyrobu soczewek i pryzmatów), a ponadto w spektroskopii i elektronice. Ze szkła kwarcowego wykonuje się również naczynia laboratoryjne. Żel krzemionkowy zawierający ok 4% wody, a otrzymywany przez odwodnienie kwasu krzemowego, stosowany jest jako środek osuszający, katalizator oraz nośnik katalizatorów. Ponadto wysoko zdyspergowane krzemionki znajdują zastosowanie jako napelniacze plastomerów i elastomerów, farb dyspersyjnych, środki pomocnicze przy tabletkowaniu, utwardzacze kauczków silikonowych, dodatki ściernące w pastach do zębów oraz dodatki do środków gaśniczych.

Krzemionka i krzemiany to typowe nieorganiczne połączenia, w których atomy krzemu łączą się poprzez atomy tlenu. Znane są również wielkocząsteczkowe pochodne krzemooorganiczne takie jak np. oligo(poli)silany [Si-Si-Si] czy karbosilany [Si-C]. Na szczególną uwagę, wśród związków krzemooorganicznych, zasługują jednak oligomery siloksanowe i poliorganosiloksany (silikony). Charakteryzują się one obecnością powtarzających się grup siloksanowych $-\text{[RR'Si-O]}-$ (R,R' – grupa alkilowa lub arylowa) w łańcuchach lub pierścieniach oligomeru lub polimeru.

Jedną z klasycznych metod otrzymywania związków zawierających ugrupowania Si-O-Si jest hydrolityczna polikondensacja. Warunki prowadzenia hydrolizy (obecność i natura rozpuszczalników, temperatura, pH środowiska reakcji itp.) decydują o udziale poszczególnych produktów w mieszaninie poreakcyjnej. Umiejętny ich dobór przesuną kierunek reakcji w stronę siloksanów liniowych lub cyklicznych i gwarantuje wysoką wydajność procesu. Hydroliza w roztworze HCl prowadzi do produktów cyklicznych, natomiast w roztworze H₂SO₄, wskutek przebiegu polimerizacji cyklosiloksanów z otwarciem pierścienia, tworzą się głównie produkty liniowe.

Hydroliza wiązania Si-Cl w difenyldichlorosilanie przebiega łatwo, a powstały difenylosilanodiol jest trwałym krystalicznym ciałem stałym. Dopiero w temperaturze wrzenia etanolu, w obecności silnej zasady ulega kondensacji do oktafenylocyklotetrasiloksanu.



Wiązanie krzem-tlen o energii 502 kJ/mol³ jest wiązaniem kowalencyjnym spolaryzowanym Si^{δ+}-O^{δ-}, wykazującym jednak w 50% charakter jonowy. Łatwo ulega drganiom zginającym (kąt Si-O-Si wynosi 140°-220°) oraz swobodnej rotacji względem osi wiązań Si-O oraz Si-C dla podstawnika metylowego przy atomie krzemu. Niskie wartości barier energetycznych zmian konformacyjnych wpływają na elastyczność i ściśliwość silikonów, natomiast obecność grupy alkilowej przy atomie krzemu decyduje o ich hydrofobowości.

Silikony (polisiloksany) są stabilne w szerokim zakresie temperatur od -50°C (-80°C) do +270°C, a w przypadku podstawników arylowych nawet +500°C. Oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe, spowodowane polarnością wiązania Si-O decydują o lepkości silikonów. Obserwuje się niewielką zmianę lepkości w szerokim zakresie temperatury. Polisiloksany charakteryzują się także dużą ściśliwością, niewielką wartością napięcia powierzchniowego oraz doskonałymi właściwościami dielektrycznymi. Niewielka zależność właściwości silikonów od temperatury, wilgotności i częstotliwości prądu elektrycznego powoduje, że cechy te utrzymują się nawet po spaleniu (utlenieniu) silikonu. Powstająca bowiem w wyniku tego procesu krzemionka nadal nie przewodzi prądu elektrycznego. Silikony są odporne na starzenie pod wpływem czynników atmosferycznych, chociaż w wysokich temperaturach w obecności kwasów, zasad, a nawet wody mogą ulegać degradacji do cyklicznych silikonów, a także pod wpływem promieniowania lub ciepła ulegać niekontrolowanemu, wolnorodnikowemu sieciowaniu. Porównanie parametrów przenikalności tlenu przez różne polimery wskazuje, że silikon znacznie lepiej przepuszcza tlen niż naturalny kauczuk i inne polimery organiczne (co w głównej mierze wynika z właściwości wiązania Si-O).

Silikony występują w postaci olejów, żywic i kauczków. Stanowią doskonałe kleje i szczeliwa, a zarazem klasyczne związki rozdzielające. Tworzą pianę, ale także ją gaszą (rozkładają). Stanowią grupę dobrych izolatorów dla prądu elektrycznego, lecz w wyniku modyfikacji mogą uzyskać właściwości przewodzące lub półprzewodzące.

³ Zgodnie z J. D. Lee „Związki chemia nieorganiczna” wyd. III, PWN, W-wa 1994

ZAGADNIENIA DO OPRACOWANIA

1. Konfiguracja elektronowa, stopnie utlenienia i ogólna charakterystyka węglowców
2. Związki krzemoorganiczne: typy, właściwości i zastosowanie
3. Krzemiany- struktury, klasyfikacja
4. Charakterystyka wiązania (Si-O-Si) pod względem jego długości i odpowiednich kątów

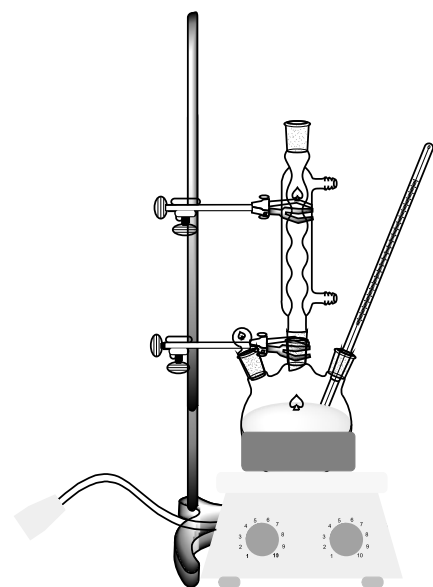
OPIS ĆWICZENIA**ZADANIE 1. Preparatyka krzemionki SiO₂**

W zlewce należy zmieszać 3 mL tetraetoksylanu, 4,5 mL wody oraz 7 mL etanolu. Następnie używając kwasu octowego ustalić środowisko reakcji tak aby wartość pH wyniosła około 3,5. Tak przygotowaną mieszaninę reakcyjną mieszać intensywnie na mieszadle magnetycznym przez 30-60 min w temperaturze pokojowej. Po tym czasie nie zaprzestając mieszania dodać 1-2 mL wody amoniakalnej. Wytrącony biały osad odsączyć i suszyć w suszarce w temperaturze 80-100°C. Obliczyć wydajność procesu.

ZADANIE 2. Preparatyka difenylosilanodiolu Ph₂Si(OH)₂

W kolbie dwuszyjnej umieścić 4 mL alkoholu butylowego, 2,5 mL toluenu i 16 mL wody. Otrzymaną mieszaninę oziębić na łaźni lodowej do temperatury 10-15°C cały czas silnie mieszając. Po osiągnięciu wymaganej temperatury, za pomocą wkraplacza zadozować mieszaninę 4 mL dichlorodifenylosilanu oraz 2,5 mL toluenu tak aby temperatura reakcji nie przekroczyła 20°C. Powstały roztwór mieszać intensywnie do czasu wydzielenia białego produktu, który następnie należy odsączyć na lejku Büchnera. Osad przemycić 5 mL eteru dietylowego, a następnie suszyć w eksykatorze próżniowym. Obliczyć wydajność reakcji.

Powyższą reakcję można wstawić w analogiczny sposób w zlewce.



Rys.1. Schemat układu reakcyjnego

ZADANIE 3. Preparatyka oktafenylocyklotetrasiloksanu

W kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr oraz czaszę grzejną z regulatorem mocy należy umieścić 3 g difenylosilanodiolu i 30 mL etanolu (układ reakcyjny na rys. 1). Po rozpuszczeniu difenylosilanodiolu mieszaninę ogrzewać do wrzenia. Następnie do roztworu w kolbie reakcyjnej dodać 20-30 kropli 2 M roztworu wodorotlenku sodu i ogrzewać ponownie przez 30 min. pod chłodnicą zwrotną. Roztwór ochłodzić w łaźni lodowej, co powoduje wytrącanie kryształów produktu, który należy odsączyć na lejku Büchnera i suszyć w eksykatorze próżniowym. Obliczyć wydajność reakcji.

ZAGROŻENIA ZWIĄZANE Z WYKONYWANYM ĆWICZENIEM

Lp	Związek Chemiczny	Piktogramy
1.	Dichlorodifenylosilan (Cl ₂ SiPh ₂)	 
2.	Tetraetoksylan (Si(OEt) ₄)	 
3.	Etanol (EtOH)	 
4.	Toluen (C ₇ H ₈)	  
5.	Kwas octowy (CH ₃ COOH)	 
6.	Woda amoniakalna (NH ₃ •H ₂ O)	  
7.	Eter dietylowy (Et ₂ O)	 

Ćwiczenie opracowała:
Dr Joanna Karasiewicz

ĆWICZENIE I₄

GRUPA 14 – WĘGLOWCE CZ. 2. ZWIĄZKI OŁOWIU I CYNY

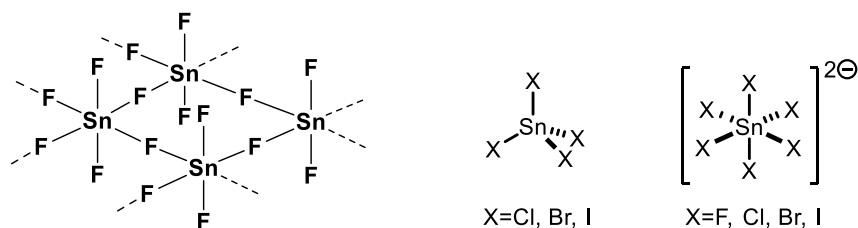
WPROWADZENIE

Cyna i ołów są metalami należącymi do 14 grupy układu okresowego. Śledząc zmiany właściwości pierwiastków i ich związków w obrębie tej grupy, idąc w dół, można zaobserwować następujące prawidłowości:

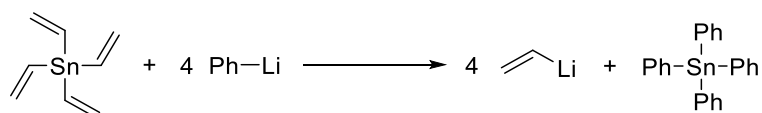
- następuje zmiana charakteru z niemetalicznego na metaliczny;
- wzrost promieni atomowych;
- wzrost reaktywności pierwiastków;
- wzrasta zasadowość tlenków (CO_2 i SiO_2 = kwasowe; GeO_2 , SnO_2 , PbO_2 = amfoteryczne);
- wzrasta trwałość związków na +2 stopniu utlenienia (efekt nieczynnej pary elektronowej), a maleje dla związków na +4 stopniu utlenienia. (Ge^{2+} , Sn^{2+} = reduktory; Pb^{2+} = trwałe);
- można zaobserwować silniejszy **efekt nieczynnej pary elektronowej**;
- maleje tendencja do **katenacji** (łac. *catena* - łańcuch), czyli tworzenia się łańcuchów $-\text{[E-E]}_n-$, gdzie E = C, Si, Ge, Sn, Pb. Jest to następstwo malejącej energii wiązania E-E;
- maleje trwałość połączeń z wodorem oraz halogenami, np. CH_4 oraz CCl_4 są związkami trwałymi, z kolei PbH_4 oraz PbCl_4 są nietrwałe i ulegają gwałtownemu rozkładowi; znacznie spada tendencja do tworzenia wiązań wielokrotnych $\text{E}=\text{E}$ oraz $\text{E}\equiv\text{E}$, co wynika ze słabnącego nakładania się coraz większych, bardziej rozmytych orbitali p.

Kowalencyjne związki cyny

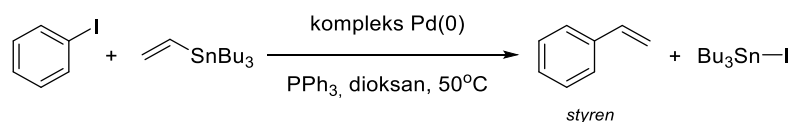
Cyna tworzy szereg połączeń kowalencyjnych z halogenami o ogólnym wzorze SnX_4 (X=F, Cl, Br, I). Z wyjątkiem tetrafluorostannanu (tetrafluorku cyny, SnF_4), który zbudowany jest z płaskiej sieci połączonych ze sobą oktaedrów, pozostałe tetrahalogenostannany są budowy tetraedrycznej. Wszystkie są kwasami Lewisa oraz tworzą w reakcji z nadmiarem jonów halogenkowych aniony kompleksowe typu $[\text{SnX}_6]^{2-}$.



Związki cyanoorganiczne nazywane są według systematycznej nomenklatury IUPAC **stannanami** (od **stannanu**, inaczej wodoru cyny, SnH_4). Tetraorganostannany (R_4Sn) są związkami o budowie tetraedrycznej; chemicznie inertnymi względem powietrza oraz wody. Większość jest również stabilna termicznie (np. Me_4Sn ulega rozkładowi dopiero w temperaturze 400°C). Pochodne zawierające ugrupowania nienasycone są jednak dużo bardziej reaktywne.

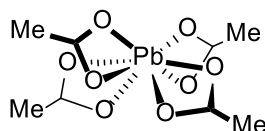


Związki cyanoorganiczne są szeroko stosowane w syntezie organicznej, przede wszystkim w katalizowanej kompleksami palladu reakcji Stille'a, która może być wykorzystana np. w syntezie styrenu, z jodobenzenu oraz tributyłowinylostannanu.

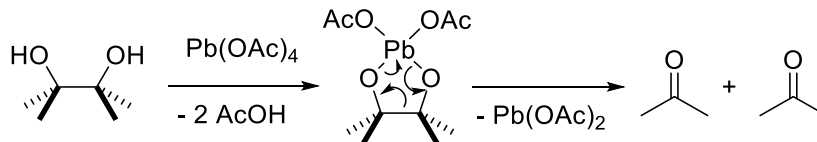


Kowalencyjne związki ołowiu

Tetraoctan ołowiu [octan ołowiu(IV), $[\text{Pb}(\text{OAc})_4]$ występuje w postaci bezbarwnych lub jasnoróżowych kryształów rozkładających się z czasem pod wpływem wilgoci. Związek ten doskonale ilustruje tendencję ołowiu do przyjmowania wysokich liczb koordynacyjnych; cztery jony octanowe są chelatowo skoordynowane z atomem ołowiu poprzez atomy tlenu, tworząc ośmiokoordynacyjną strukturę spłaszczoną dodekaedru trygonalnego.



Tetraoctan ołowiu jest silnym utleniaczem i znajduje wiele zastosowań w syntezie organicznej. Najczęściej wykorzystywany jest do rozszczepiania wicynalnych dioli do związków karbonylowych.

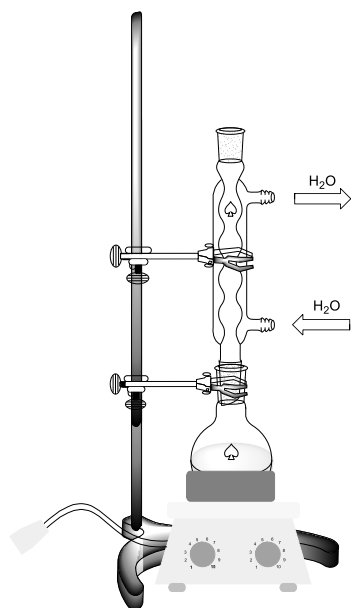


Podobnie jak cyna, ołów tworzy dość liczną grupę związków metaloorganicznych. Związki ołowioorganiczne nazywane są według systematycznej nomenklatury IUPAC plumbanami (od plumbanu, inaczej wodoru ołowiu, PbH_4). Pochodne typu R_4Pb są związkami o budowie tetraedrycznej. Proste plumbany, takie jak Me_4Pb i Et_4Pb są bezbarwnymi, lotnymi cieczami o bardzo wysokiej toksyczności. Ph_4Pb jest białym, krystalicznym ciałem stałym. Plumbany są znacznie mniej stabilne pod względem termicznym i chemicznym niż odpowiednie związki cyny, w łagodnych warunkach nie wchodzi jednak w reakcje z powietrzem i wodą, a także nie ulegają działaniu światła, aczkolwiek proste wodoropochodne są bardzo nietrwałe. Na przykład, Me_3PbH już w temperaturze -40°C ulega rozkładowi z wydzielaniem ołowiu, wodoru, CH_4 oraz $\text{Me}_3\text{PbPbMe}_3$; działanie światła dodatkowo przyspiesza ten proces. Dla porównania – Me_3SnH jest stabilny w atmosferze obojętnej i temperaturze pokojowej. Trwałość związków typu R_3PbH zwiększa się wraz ze wzrostem rozmiarów podstawników alkilowych (np. Bu_3PbH), niemniej jednak są one podatne na działanie powietrza oraz światła.

ZAGADNIENIA DO OPRACOWANIA

1. Ogólna charakterystyka i porównanie właściwości pierwiastków grupy 14
2. Otrzymywanie metalicznej cyny i ołowiu
3. Właściwości związków cyny i ołowiu z tlenem oraz halogenami
4. Związki metaloorganiczne cyny i ołowiu – synteza, struktura oraz właściwości

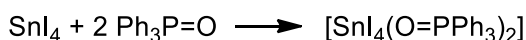
OPIS ĆWICZENIA



Rys. 1. Schemat układu reakcyjnego do ogrzewania pod chłodnicą zwrotną

ZADANIE 1. Preparatyka tetrajodostannanu

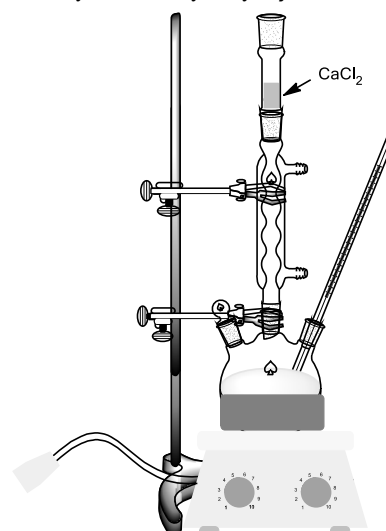
W 50 mL kolbie okrągłodennej umieścić 1 g sproszkowanej cyny i 4 g jodu (zestaw reakcyjny na rys. 1). Następnie do kolby wlewa się ok. 10 mL toluenu. Układ jest ostrożnie ogrzewany do momentu, w którym toluen zacznie łagodnie wrzeć (w tym momencie należy zmniejszyć temperaturę, reakcja jest egzotermiczna). Kolbę ogrzewa się delikatnie przez około 20-30 min i co jakiś czas miesza ręcznie zawartość. W tym czasie powinien zaniknąć fioletowy kolor jodu a roztwór przybiera barwę pomarańczową. Gorący roztwór przelać do zlewki o pojemności 50 mL, którą następnie umieszcza się w łaźni z lodem. Po pewnym czasie tetrajodostannan krystalizuje z roztworu. Uzyskane kryształy odsącza się na lejku Büchnera (sączonek zwilżyć niewielką ilością toluenu) i przemywa niewielką ilością eteru naftowego, a następnie suszy w eksykatorze próżniowym. Obliczyć wydajność reakcji.

ZADANIE 2. Preparatyka tetrajodobis(tlenek trifenylfosfiny- κ O)stannanu

1 g SnI_4 oraz 0,95 g tlenku trifenylfosfiny ($\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$) rozpuszcza się w osobnych naczyniach w 10 mL chloroformu. Oba roztwory miesza się ze sobą i pozostawia w zamkniętej kolbie na pół godziny. Uzyskane kryształy koloru bordowego odsącza się i osusza w eksykatorze próżniowym. Obliczyć wydajność reakcji. Alternatywnie, reakcję można przeprowadzić w toluenie.

ZADANIE 3. Preparatyka octanu ołowiu(IV)

W trójszyjnej kolbie okrągłodennej (zestaw na rys. 2) zaopatrzonej w termometr i rurkę z CaCl_2 , umieścić 20 mL kwasu octowego i 5 mL bezwodnika kwasu octowego i ogrzewać mieszaninę reakcyjną do 50°C przez 10 min. Następnie powoli dodawać Pb_3O_4 (najwygodniej używać kolbę trójszyjną, w której jeden z tubusów zamknięty jest korkiem). Po dodaniu każdej porcji minii zamykać kolbę i dokładnie wymieszać przez wytrząsanie, utrzymując temperaturę 65°C jeszcze przez kilka minut po dodaniu całkowitej ilości Pb_3O_4 , tj. 7.5 g. Poczekać, aż roztwór rozdzieli się od osadu. Zdekantować gorącą ciecz znad osadu do suchej kolby Erlenmayera z doszlifowanym korkiem. Zamkniętą kolbę chłodzić w mieszaninie wody z lodem. Zdekantować roztwór znad kryształów $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ i przemyć je 10 mL zimnego, lodowatego kwasu octowego przez dekantację. Szybko odsączyć kryształy na lejku Büchnera i suszyć w eksykatorze próżniowym. Octan ołowiu(IV) szybko hydrolizuje, należy go przechowywać w szczelnym naczyniu. Obliczyć wydajność reakcji.



Rys. 2. Schemat układu reakcyjnego

ZAGROŻENIA ZWIĄZANE Z WYKONYWANYM ĆWICZENIEM

Lp	Związek Chemiczny	Piktogramy
1.	Cyna (Sn)	
2.	Jod (I ₂)	  
3.	Tlenek trifenylfosfiny (Ph ₃ P=O)	
4.	Chloroform (CHCl ₃)	 
5.	Kwas octowy 99,5% (CH ₃ COOH)	 
6.	Bezwodnik octowy (CH ₃ CO) ₂ O	  
7.	Tlenek diolowiu(II) ołowiu(IV) (Pb ₃ O ₄)	   
8.	Eter naftowy (mieszanina izomerów pentanu, heksanu, heptanu)	   
Ze względu na powyższe zagrożenia, ćwiczenia te należy wykonywać pod wyciągiem!		

Ćwiczenie opracował:
Dr Dawid Frąckowiak

ĆWICZENIE I₅

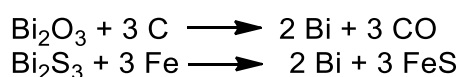
GRUPA 15 – AZOTOWCE. ZWIĄZKI BIZMUTU

WPROWADZENIE

Bizmut jest pierwiastkiem metalicznym, który wraz z arsenem i antymonem należy do cięższych azotowców. Przyglądając się trendom w obrębie tej podgrupy, można sformułować szereg uogólnień w kontekście właściwości samych pierwiastków oraz ich związków:

- zgodnie z ogólną tendencją w układzie okresowym, idąc w dół grupy, zmniejsza się elektroujemność pierwiastków i coraz wyraźniej zaznacza się ich charakter metaliczny (**As**, **Sb** – metaloidy, **Bi** – metal), natomiast wielkość promienia atomowego ulega zwiększeniu;
- energie wiązań **E-E**, **E-C** oraz **E-H** (**E** = **As**, **Sb**, **Bi**) maleją w porządku **As** > **Sb** > **Bi**, zaś wzrost polaryzacji wiązania **E-C** następuje w tej samej kolejności;
- w dół grupy wzrasta siła **efektu nieczynnej (biernej) pary elektronowej**, co powoduje, że wzrasta stabilność cięższych pierwiastków (**Sb**, **Bi**) na niskich stopniach utlenienia, a ich związki mają charakter jonowy. Wraz ze wzrostem promienia atomowego zmniejszenia trwałości związków kowalencyjnych. Ten trend jest szczególnie wyraźny dla związków na **+5** stopniu utlenienia, np. **BiF₅** istnieje, a **BiCl₅** nie jest znany (należy jednak podkreślić, że **BiF₅** jest najbardziej reaktywnym spośród wszystkich pentafluorków grupy 15 i wykazuje niezwykle silne działanie fluorujące). Warto również w tym miejscu zaznaczyć, że **NF₅** nie istnieje (co wynika przede wszystkim z małej wielkości promienia atomu azotu), jednak przypisywanie tego faktu wyłącznie brakowi możliwości wykorzystania orbitali d przez atom azotu jest nieprawidłowe (azot nie posiada orbitali d!), podobnie jak wytłumaczenie rozszerzenia oktetu dla pozostałych azotowców poprzez tworzenie wiązań z udziałem tych orbitali). Obniżenie trwałości połączeń kowalencyjnych jest również obserwowane dla związków na **+3** stopniu utlenienia, np. **BiH₃** jest o wiele bardziej niestabilny od **AsH₃** oraz **SbH₃** i ulega rozkładowi już w temperaturze powyżej -45°C;
- tlenki arsenu i antymonu są amfoteryczne, natomiast **Bi₂O₃** jest zasadowy; toksyczność związków arsenu i antymonu jest o wiele wyższa niż związków bizmutu.

Bizmut jest kruchym, krystalicznym, białym metalem o srebrzysto-różowym połysku. Naturalnie występujące oraz sztucznie wyhodowane kryształy pokryte są warstewką tlenku wykazującą iryzację. W naturze występuje najczęściej w postaci związanej, najważniejsze minerały bizmutu to *bizmutynit*, Bi₂S₃ oraz *ochra bizmutowa*, Bi₂O₃. Bizmut metaliczny otrzymuje się zwykle przez redukcję *ochry bizmutowej* węglem lub redukcję *bizmutynitu* żelazem (względnie przez wstępne utlenienie siarczku do tlenku, a następnie redukcji):



Bizmut posiada wiele unikalnych właściwości:

- jest najcięższym stabilnym metalem, dopiero w 2003 roku wykazano niezwykle słabą radioaktywność izotopu ²⁰⁹Bi (jedynego występującego naturalnie, jeżeli nie liczyć obecnego w śladowych ilościach ²¹⁰Bi),

którego okres połowicznego rozpadu wynosi $T_{1/2}=1,9\cdot 10^{19}$ lat! Jest to najwyższa odnotowana wartość $T_{1/2}$ dla radioizotopu ulegającego rozpadowi α ;

- jest najbardziej diamagnetyczny spośród wszystkich metali oraz cechuje się największym efektem Halla, ponadto wykazuje bardzo duży opór właściwy ($120\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$);
- stopiony bizmut przy oziębianiu zwiększa swoją objętość (podobnie jak gal i german); gęstość bizmutu jest niższa w stanie stałym.

Metaliczny bizmut znajduje zastosowanie przede wszystkim w postaci stopów z innymi metalami (np. stop Rosego). Z uwagi na niewielką różnicę gęstości względem ołowiu ($\text{Bi} - 9,78\ \text{g/cm}^3$, $\text{Pb} - 11,32\ \text{g/cm}^3$), wykorzystywany jest jako nietoksyczny zamiennik tego ostatniego w nabojach strzelniczych oraz amunicji w broni nieśmiertelności. Bizmutem można również zastępować w pewnej ilości ołów w stopach niskotopliwych (chłodziwa reaktorów jądrowych, przemysł motoryzacyjny i awiacyjny), używany jest również jako dodatek do stopów dla produkcji stali oraz aluminium automatowego, a także jako składnik tzw. *brązu bizmutowego*.

Tlenowe połączenia bizmutu

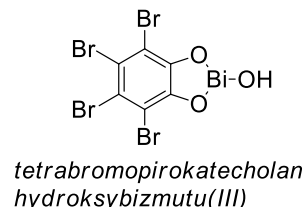
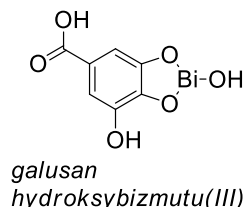
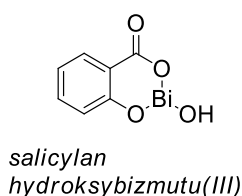
Bizmut tworzy tlenek, Bi_2O_3 , (wspomniana już wcześniej *ochra bizmutowa*). Ma on postać żółtych kryształów lub proszku, który posiada pięć odmian polimorficznych. Wykorzystywany jest jako składnik emalii do żeliwa, a także przy wytwarzaniu szkła, wyrobów ceramicznych, w środkach dezynfekujących, magnesach, katalizatorach oraz wulkanizacji kauczuku. Bi_2O_3 stosuje się również w sztucznych ogniach, tzw. „smoczych jajach”. Znany jest również Bi_2O_5 , otrzymywany przez utlenianie Bi_2O_3 lub stapianie z KClO_3 . Związek ten jest jednak bardzo niestabilny i nie wyizolowano go jak dotąd w czystej formie. Interesującym połączeniem tlenowym bizmutu na +5 stopniu utlenienia jest *bizmutan(V) sodu*, NaBiO_3 , przyjmujący strukturę *ilmenitu* (FeTiO_3). Otrzymywany jest w wyniku ogrzewania Bi_2O_3 z Na_2O w atmosferze powietrza. Jest bardzo silnym utleniaczem, utlenia wodę do tlenu:



oraz mangan i jego związki do manganianów(VII) (w ten sposób oznacza się m. in. zawartość manganu w stali). NaBiO_3 używany był również w laboratoryjnym procesie separacji plutonu.

Wodorotlenek bizmutu(III), $\text{Bi}(\text{OH})_3$, jest białym osadem, który wytrąca się po zalkalizowaniu wodnych roztworów soli bizmutu. Jest to słabo scharakteryzowany i zwykle nie do końca zdefiniowany związek, występujący najprawdopodobniej w formie hydratów. Stosowany był, wraz z węglanem oksybizmutu(III), $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$, jako komponent obecnie nie przepisywanego *mleka bizmutowego*, będącego remedium na dolegliwości układu pokarmowego. W strukturze $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ znajdują się zarówno aniony tlenkowe jak i węglanowe; sól ta jest białym, wrażliwym na działanie światła proszkiem.

Szereg związków bizmutu posiada do dziś zastosowanie w medycynie, wybrane przykłady zestawiono poniżej.

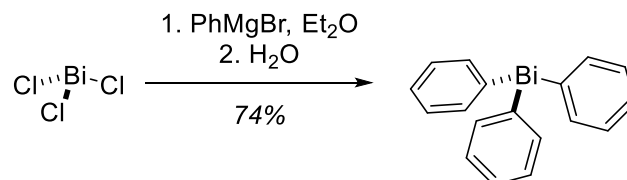


Związki bizmutu były przez wiele lat wykorzystywane w chemioterapii jako leki przeciwko kile, jednak zaprzestano ich używania ze względu na wysoką toksyczność. Obecnie najpowszechniej stosowanym środkiem jest *galusan hydroksybizmutu(III)* (**Dermatol**), preparat ten (aplikowany w postaci zasypek na choroby skóry) wykazuje działanie ściągające i antyseptyczne. Podobnym działaniem cechuje się salicylan

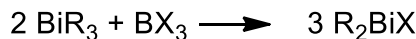
hydroksybismutu(III) (w USA **Pepto-Bismol**). Z kolei *tetrabromopirokatecholan hydroksybismutu(III)* (np. niemiecki preparat **Posiformin**) wykorzystywany jest w postaci maści w leczeniu zapalenia spojówek oraz zapalenia brzegów powieki.

Związki metaloorganiczne bizmutu

Związki bizmutooorganiczne na **+3** stopniu utlenienia nazywane są według systematycznej nomenklatury IUPAC **bizmutanami** (od **bizmutanu**, inaczej wodoru bizmutu(III), **BiH₃**), natomiast połączenia na **+5** stopniu utlenienia to tzw. bizmorany (od hipotetycznej cząsteczki **BiH₅**). Omówione zostaną tu wyłącznie bizmutany. Związki typu **BiR₃** mają budowę piramidalną. Ich trwałość oraz stan skupienia uzależniona jest w dużej mierze od rodzaju podstawników przyłączonych do atomu bizmutu, np. BiMe₃ jest piroforyczną cieczą (temp. wrz. 110°C), natomiast BiPh₃ jest krystalicznym, bezbarwnym ciałem stałym (temp. top. 78°C) trwałym na powietrzu. Utlenienie pochodnych typu **EPh₃** (**E = As, Sb, Bi**) do tlenków Ph₃E=O wymaga użycia KMnO₄ lub H₂O₂. Podatność na utlenianie wzrasta w szeregu **AsR₃ < SbR₃ < BiR₃**. Bizmutany są niezwykle słabymi ligandami (zasadowość Lewisa maleje w porządku **AsR₃ > SbR₃ > BiR₃**) i znane są tylko nieliczne ich kompleksy z metalami przejściowymi, np. Ph₃BiCr(CO)₅. Bizmutany otrzymuje się na ogół w reakcjach odpowiednich halogenopochodnych bizmutu ze związkami Grignarda lub ze związkami litoorganicznymi.



Mieszane pochodne typu **RBiX₂** oraz **R₂BiX** (**X = Cl, Br, I**) można otrzymywać w reakcjach redystrybucji, np.:

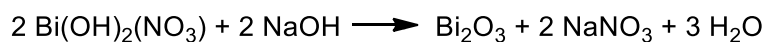


ZAGADNIENIA DO OPRACOWANIA

1. Porównanie własności arsenu, antymonu i bizmutu
2. Właściwości i metody otrzymywania metalicznego bizmutu
3. Preparatyka i reaktywność metaloorganicznych połączeń bizmutu

OPIS ĆWICZENIA

ZADANIE 1. Preparatyka tlenku bizmutu(III)



1 g azotanu(V) dihydroksybismutu(III) Bi(OH)₂(NO₃) rozpuścić na gorąco w 6mL wody na mieszadle magnetycznym (w razie niepowodzenia dodać niewielką ilość stężonego kwasu azotowego(V) i dalej ogrzewać ciągle mieszając). Następnie do roztworu powoli dodać uprzednio przygotowany 1 g roztworu NaOH (0,32 g NaOH na 0,68 mL H₂O) uwzględniając także dodatkową ilość NaOH konieczną do zobojętnienia ewentualnego dodatku HNO₃ z poprzedniego etapu. Otrzymaną zawiesinę ogrzewać w temp. ok 90-100°C w warunkach intensywnego mieszania, aż do czasu ustabilizowania zabarwienia osadu. Otrzymany jasnożółty osad odsączyć na lejku Büchnera i przemywać wodą. Uzyskany preparat należy osuszyć w suszarce w temperaturze 80-100°C. Obliczyć wydajność reakcji.

ZADANIE 2. Preparatyka oksojodku bizmutu(III)



W zlewkach 25 mL przygotowuje się wstępnie dwa roztwory:

- 1) roztwór składający się z 1,02 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,9 g CH_3COOH (99,5%) oraz 1,5 mL wody;
- 2) roztwór składający się z 0,7 g CH_3COONa , 0,4 g KI oraz 5 mL wody.

Następnie roztwór 1) dodaje się powoli (przy intensywnym mieszaniu) do ogrzanego do temperatury 80°C (na płycie grzejnej) roztworu 2). Niemalże od razu strąca się osad BiOI. Po około 5 min. mieszania, roztwór ochładza się do temperatury pokojowej, a osad przemywa się wodą przez dekantację, a następnie odsącza się na lejku Büchnera i suszy w temperaturze 40°C lub w eksykatorze próżniowym. Obliczyć wydajność reakcji. (należy wykonać prawidłowe przeliczenia soli uwodnionych na bezwodne)

ZAGROŻENIA ZWIĄZANE Z WYKONYWANYM ĆWICZENIEM

Lp	Związek chemiczny	Piktogramy
1.	Azotan(V) dihydroksybizmutu(III) ($\text{Bi}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)$)	
2.	Azotan(V) bizmutu(III) (pentahydrat) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
3.	Wodorotlenek sodu (NaOH)	
4.	Jodek potasu (KI)	
5.	Octan sodu (bezwodny) (CH_3COONa)	
6.	Kwas octowy 99,5%, $d = 1,052 \text{ g/cm}^3$ (CH_3COOH)	

Ćwiczenie opracował:
Dr Dawid Frąckowiak

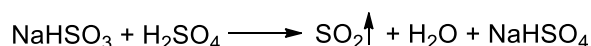
ĆWICZENIE I₆

GRUPA 16 – TLENOWCE. ZWIĄZKI SIARKI

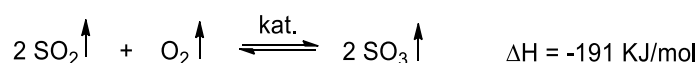
WPROWADZENIE

Zawartość siarki w skorupie ziemskiej plasuje ją na 16 miejscu pod względem rozpowszechnienia. Jest to pierwiastek o relatywnie dużej reaktywności. Ma duże znaczenie zarówno biologiczne, jak i przemysłowe. Do najprostszych nieorganicznych związków siarki należy zaliczyć tlenki. Szczególne znaczenie mają te, w których siarka występuje na +4 i +6 stopniu utlenienia.

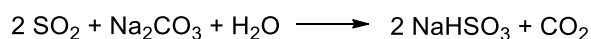
Tlenek siarki(IV) - SO₂ jest bezbarwnym gazem, o charakterystycznym zapachu i dużej rozpuszczalności w wodzie (39 objętości SO₂ w 1 objętości wody!). Związek ten w stanie gazowym ma strukturę płaską, kątową, o kącie między atomami O-S-O 119,5°, co odpowiada hybrydyzacji atomu siarki sp² (120°). Tlenek siarki(IV) jest otrzymywany na skalę przemysłową poprzez spalanie siarki lub siarkowodoru w powietrzu oraz ogrzewanie siarczków metali w warunkach tlenowych. Wielkie ilości SO₂ są otrzymywane jako uboczne produkty spalania węgla, ropy naftowej i gazu stanowiąc poważne zagrożenie dla środowiska człowieka. Laboratoryjnie SO₂ najdogodniej otrzymuje się podczas reakcji wodorosiarczanu(IV) sodu z kwasem siarkowym(VI):



Obecność gazowego SO₂ może być łatwo potwierdzona przez charakterystyczny zapach oraz szereg metod jakościowych i ilościowych jego oznaczania. Większość produkowanego SO₂ jest utleniana do SO₃ i przerabiana na kwas siarkowy(VI), który ma szerokie kierunki zastosowań przemysłowych (m.in. do wyrobu barwników, włókien czy nawozów sztucznych, do produkcji środków piorących czy jako elektrolit w akumulatorach ołowiowych) i laboratoryjnych (m.in. w syntezie organicznej do reakcji sulfonowania). Utlenianie SO₂ jest procesem odwracalnym i egzotermicznym, zatem zgodnie z regułą Le Chateliera - Brauna, aby przesunąć równowagę procesu na korzyść powstającego produktu, należy obniżyć temperaturę procesu i zwiększyć ciśnienie. Na skalę przemysłową SO₃ jest otrzymywany na drodze reakcji katalitycznej, najczęściej w obecności katalizatora V₂O₅ naniesionego na żel krzemionkowy z dodatkiem aktywatora, np. (K₂O) (tzw. „kontakt wanadowy”).

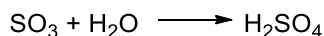


W mniejszych ilościach SO₂ stosowany jest do syntezy siarczanów(IV) – SO₃²⁻, do wybielania oraz konserwacji żywności i wina. Poza tym tlenek siarki(IV) może służyć do syntezy innych połączeń siarki: wodorosiarczanu(IV) sodu i disiarczanów(IV) sodu:



Tlenek siarki(VI) - SO₃ otrzymuje się głównie z SO₂ we wspomnianym wyżej procesie utleniania. Może występować w trzech formach polimorficznych: α-SO₃, β-SO₃, γ-SO₃. W temperaturze pokojowej tlenek siarki(VI) jest bezbarwną cieczą, a poniżej 16°C tworzy się forma γ-SO₃ i krzepnie tworząc rombowe kryształy, będące cyklicznymi trimerami (SO₃)₃. W formie gazowej SO₃ ma strukturę płaską trójkątną

i występuje jako mieszanina formy monomerycznej i trimerów. Tlenek siarki(VI) jest związkiem o właściwościach higroskopijnych i silnie utleniających. W procesie syntezy kwasu siarkowego(VI), SO_3 reaguje egzotermicznie z wodą, ale proces ten zachodzi z niewielką wydajnością i powoduje tworzenia trudnej do skondensowania „mgły” kwasu siarkowego.



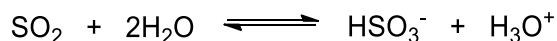
Aby temu zapobiec, używa się jako absorbentu stężonego kwasu siarkowego, nad którym prężność pary wodnej jest znikoma. W wyniku tego procesu, tworzy się tzw. „oleum” lub kwas „dymiący” – kwas heptaoksodisiarkowy(VI) (pirosiarkowy) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, który na drodze mieszania i reakcji z wodą, pozwala na otrzymanie kwasu tetraksoosairkowego(VI) (siarkowego(VI)):



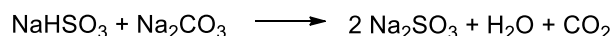
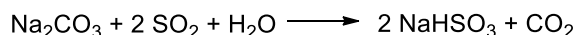
Siarka tworzy także wiele innych oksokwasów. Kilka z nich nie istnieje w stanie wolnym, ale znane są ich odpowiednie sole. Można wyróżnić się cztery szeregi tlenowych kwasów siarki: kwasu siarkowego(IV), kwasy siarkowego(VI), kwasu peroksosiarkowego i tionowego, co zestawiono w tabeli poniżej. We wzorach nie przedstawiono wolnych par elektronowych atomów tlenu i siarki.

Szereg kwasu siarkowego(IV)	Szereg kwasu siarkowego(VI)	Szereg kwasu peroksosiarkowego(VI)	Szereg kwasu tionowego
Kwas dioksotio(-II) siarkowy(IV) (kwas tiosiarkowy(IV)) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ $\text{HO}-\overset{\text{S}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}-\text{OH}$	Kwas trioksotio(-II) siarkowy(VI) (tiosiarkowy(VI)) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $\text{HO}-\overset{\text{S}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}-\text{OH}$	Kwas trioksoperoksosiarkowy (VI) (peroksosiarkowy(VI), tzw. kwas Caro) H_2SO_5 $\text{HO}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}-\text{OH}$	Kwas politionowy(V) $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$, $n = 2 - 6$ $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}-\text{S}_{(n-2)}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}-\text{OH}$
Kwas trioksosiarkowy(IV) (siarkowy(IV)) H_2SO_3 $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}-\text{OH}$	Kwas tetraksoosiarkowy(VI) (siarkowy(VI)) H_2SO_4 $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}-\text{OH}$	Kwas heksaokso-peroksodisiarkowy(VI) (peroksodisiarkowy(VI)) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}-\text{OH}$	Dla $n = 2$ Kwas heksaoksodisiarkowy(V) (ditionowy(V)) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}-\text{OH}$
Kwas pentaoksodisiarkowy(IV) (disiarkowy(IV)) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$ $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}-\text{OH}$	Kwas heptaoksodisiarkowy(VI) (pirosiarkowy(VI)) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}-\text{OH}$		

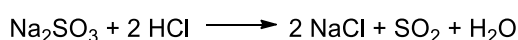
Kwas trioksosiarkowy(IV) (siarkowy (IV)) – nie występuje w postaci wolnej, ale roztwory wodne SO_2 mają odczyn kwaśny, co jest spowodowane reakcją:



Znane są sole kwasu siarkowego(IV), izolowane w postaci krystalicznej, w których wyróżnić można dwa szeregi: siarczany(IV) SO_3^{2-} i wodorosiarczany(IV) HSO_3^{2-} . są znane i izolowane jako kryształy. Na_2SO_3 jest związkiem o największym zastosowaniu przemysłowym, otrzymywanym na drodze dwuetapowej reakcji:

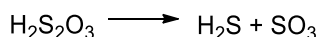


Jego zastosowanie jest różnorodne, m.in. jako środek wybielający, dezynfekujący (m.in. wody) i konserwujący (także jako konserwant żywności E221), jako utwalacz w fotografii, w przemyśle garbarskim, tekstylnym, papierniczym oraz winiarskim (konserwant). Siarczan(IV) sodu, jako sól słabego kwasu, w reakcji kwasami silniejszymi, nawet rozcieńczonymi uwalniają tlenek siarki(IV):

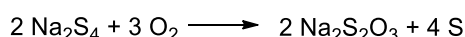
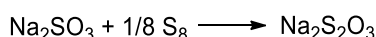


Kwas tetraksoosiarkowy(VI) (siarkowy(VI)) jest bez wątpienia kwasem o najważniejszym zastosowaniu w przemyśle chemicznym. Używany jest m.in. do syntezy nawozów sztucznych (superfosfat czy siarczan(VI) amonu) oraz do procesu sulfonowania i nitrowania w chemii organicznej. Kwas siarkowy(VI) miesza się z wodą we wszystkich proporcjach z wydzielaniem znacznej ilości ciepła (880 kJ/mol), stąd ważne, aby wlewać kwas do wody (a nie odwrotnie). Stężony kwas siarkowy(VI) jest silnie higroskopijny, co znajduje zastosowanie, m.in. do osuszania gazów. Te własności są tak silne, że w reakcji z węglowodanami (np. glukoza) zachodzi ich dehydratacja, niejednokrotnie doprowadzając do zwęglenia próbki. Posiada także silne właściwości utleniające, rozтворя niektóre metale szlachetne, np. Cu czy Hg, redukując się przy tym do SO_2 . Wszystkie układy o mocy większej od stężonego kwasu siarkowego nazywa się superkwasami.

Kwas trioksotio(-II)siarkowy(VI) (kwas tiosiarkowy(VI)) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ można otrzymać jedynie w niskich temperaturach w środowisku bezwodnym, jednakże już w temperaturze bliskiej 0°C ulega rozkładowi:

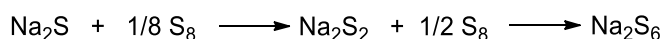


Znane i trwałe są sole tego kwasu. Otrzymuje się je poprzez ogrzewanie siarczanów(IV) z siarką lub utlenianie polisulfidów na powietrzu:



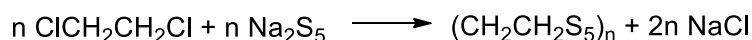
Trioksotio(-II)siarczan(VI) sodu jest używany jako utwalacz w fotografii, nazywany potocznie „antychlorom” gdyż stosowany jest do usuwania chloru. Wykorzystywany jest także w analityce chemicznej, w oznaczaniu ilościowym jodu (jodometria).

Siarczki (polisarczki) to grupa związków chemicznych, soli kwasów polisulfowodorowych, które zawierają anion S_n^{2-} ($n = 2 - 8$), który ma strukturę liniową. Otrzymywane są na drodze reakcji siarki z roztworami siarczków amonu czy metali alkalicznych. Ich roztwory mają zwykle zabarwienie żółte. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ jest stosowany w analizie jakościowej kationów II grupy analitycznej.



Polisarczki są wykorzystywane w chemii koordynacyjnej, jako potencjalne ligandy (np. $[\text{Ni}(\text{S}_4)_2]^{2-}$), ale także w przemyśle garbarskim i do produkcji barwników. Polisarczki ulegają łatwo kondensacji z pochodnymi halogenoorganicznymi, co prowadzi w rezultacie do powstania związków polimerycznych - polisulfidów organicznych o różnej budowie, określanym mianem tiokoli (nazwa wywodzi się z dwu greckich słów oznaczających siarkę i klej, jest jednocześnie zastrzeżoną nazwą handlową). Związki te są znane od lat 20-tych XX wieku i produkowane na skalę przemysłową, a wykorzystywane jako różnego typu

uszczelniające, m.in. w szybach termoizolacyjnych. Są odporne na działanie rozpuszczalników organicznych. Tiokol A, to pochodna etylowa, która powstaje w reakcji Na_2S_5 z 1,2-dichloroetanem.

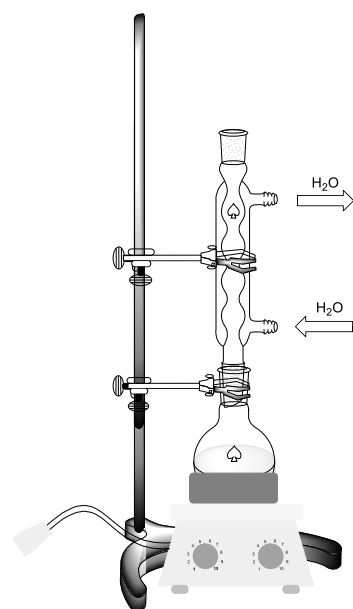


ZAGADNIENIA DO OPRACOWANIA

1. Konfiguracja elektronowa, stopnie utlenienia i ogólna charakterystyka tlenowców; odmienność tlenu w porównaniu z pozostałymi pierwiastkami grupy 16
2. Występowanie, otrzymywanie i zastosowanie związków siarki, zjawisko alotropii
3. Tlenki i kwasy tlenowe siarkowców
4. Procesy redoks z zastosowaniem związków siarki
5. Procesy wulkanizacji gumy

OPIS ĆWICZENIA

ZADANIE 1. Synteza trioksotio(-II)siarczanu(VI) sodu (tiosiarczanu(VI) sodu) - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$



Rys. 1. Schemat układu reakcyjnego do ogrzewania pod chłodnicą zwrotną (czasza grzejna i regulator mocy)

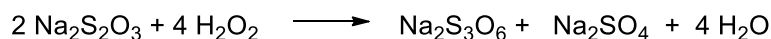
W kolbie ze szlifem na 50 mL rozpuścić 4 g $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ w 15 mL wody. Dodać do tego roztworu 1,5 g drobno sproszkowanej siarki rozartej z małą ilością etanolu (inaczej nie zwilża jej woda i siarka pływa po powierzchni roztworu). Całość ogrzewać pod chłodnicą zwrotną (rys. 1) tak długo, aż większość siarki się rozтворzy (ok. 1,5h). Proszę wykonać test na obecność siarczynów z roztworem chlorku wapnia. Jeśli obecne są jony SO_3^{2-} powstaje nierozpuszczalny osad CaSO_3 , co sugeruje przedłużenie ogrzewania. Po zakończeniu grzania odsączyć nierozpuszczoną siarkę na lejku Büchnera i zebrać do zlewki przesącz. Przesącz zatężyć przez odparowanie cieczy do ok. 1/2 ilości lub do ilości, kiedy można zaobserwować wstępnie początek krystalizacji. Całość ochłodzić w łaźni wodnej, z roztworu krystalizuje $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, który przesączamy i przemywamy ochłodzoną w lodzie, małą ilością wody. Obliczyć wydajność reakcji.

Analiza produktu (jakościowa)

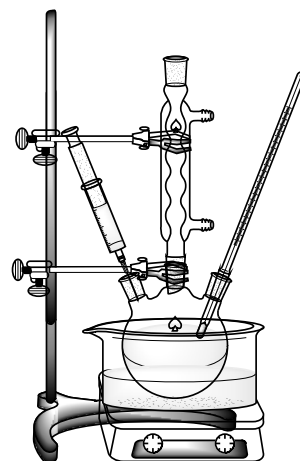
Do roztworu azotanu srebra dodawać powoli roztwór tiosiarczanu sodowego. Powstaje biały osad tiosiarczanu srebrowego; $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ jest nietrwały i szybko przechodzi w czarny siarczek srebra(I) - Ag_2S .

ZADANIE 2. Otrzymywanie tiokolu A - $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}_5)_n$

Do kolby ze szlifem na 100 mL dodać 50 mL 1 M NaOH oraz 3 g sproszkowanej siarki (układ reakcyjny na rys. 1), doprowadzić do wrzenia i utrzymywać w tej temperaturze 10-15 minut. Aby zredukować napięcie powierzchniowe i przyspieszyć reakcję dodać kilka kropel ciepłego detergentu. Po kilku minutach roztwór przybiera ciemnoczerwone zabarwienie i staje się homogeniczny. W przypadku obecności pozostałości siarki w roztworze zdekantować na gorąco roztwór do drugiej kolby. Gdy temperatura roztworu osiągnie 80°C dodać do ciemnoczerwonego roztworu powoli 10 mL 1,2-dichloroetanu i intensywnie mieszać. Po kilku minutach z roztworu wypada jasny osad polimeru, który należy przepłukać wodą i wysuszyć na powietrzu. Obliczyć wydajność reakcji.

ZADANIE 3. Synteza heksaosotrisiarczanu(V) sodu (trójtionianu(V) sodu) - Na₂S₃O₆

W kolbie trójszyjnej ze szlifem na 50 mL, umieszczonej w łaźni lodowej i na mieszadle magnetycznym, zaopatrzonej w termometr szklany, umieścić roztwór przygotowany z 6,2 g Na₂S₂O₃•5H₂O oraz 5 mL wody (układ reakcyjny na rys. 2). Po oziębieniu układu, wkraplać powoli ok. 6 mL 30% H₂O₂ za pomocą strzykawki z igłą umieszczonej w gumowym septum, uważając aby temperatura nie przekroczyła 10°C (reakcja egzotermiczna!). Po dodaniu całości H₂O₂ należy sprawdzić, czy próbka roztworu ma odczyn obojętny (w przeciwnym razie konieczne jest dodanie jeszcze niewielkiej porcji H₂O₂). Po zakończeniu reakcji, całość pozostawia się w łaźni lodowej soląc (np. NaCl). Z roztworu wypada osad Na₂SO₄, który należy odsączyć na lejku Büchnera, a przesącz zlać do zlewki i zatężyć poprzez odparowanie roztworu do konsystencji syropu. Mieszaninę ochłodzić i pocierać bagietką o ściankę naczynia, aby przyspieszyć wydzielanie kryształów produktu. Odsączyć kryształy. Proszę obliczyć wydajność procesu.



Rys. 2. Zestaw do prowadzenia reakcji w łaźni lodowej

ZAGROŻENIA ZWIĄZANE Z WYKONYWANYM ĆWICZENIEM

Lp	Związek Chemiczny	Piktogramy
1.	Kwas siarkowy(VI) (H ₂ SO ₄)	
2.	Siarka (S)	
3.	Alkohol etylowy (EtOH)	
4.	Perhydrol (30% H ₂ O ₂)	
5.	Wodorotlenek sodu (NaOH)	
6.	1,2-dichloroetan (C ₂ H ₄ Cl ₂)	
7.	trioksotio(-II) siarczan(VI) sodu (tiosiarczan(VI) sodu) (pentahydrat) (Na ₂ S ₂ O ₃ •5H ₂ O)	
8.	Siarczan(IV) sodu (heptahydrat) (Na ₂ SO ₃ •7H ₂ O)	

Ćwiczenie opracowała:
Dr Monika Rzonsowska, Dr Beata Dudziec

ĆWICZENIE I₇

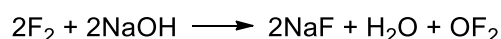
GRUPA 17 – FLUOROWCE. ZWIĄZKI JODU

WPROWADZENIE

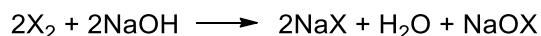
Fluorowce są zaliczane do najbardziej reaktywnych pierwiastków układu, a pośród niemetali ich reaktywność jest najwyższa. Tworzą połączenia chemiczne ze wszystkimi pierwiastkami układu okresowego, z wyjątkiem helu i neonu. Pierwiastki 17 grupy są niemetalami tworzącymi cząsteczki dwuatomowe (X₂) o wiązaniu pojedynczym. Wiązanie kowalencyjne międzyatomowe staje się słabsze w dół grupy, ponieważ wiążąca para elektronowa oddala się od jądra. Wyjątek stanowi fluor, którego entalpia dysocjacji cząsteczki jest bardzo mała, zbliżona do jodu, co jest spowodowane odpychaniem się blisko położonych i słabo ekranowanych małą chmurą elektronową jąder atomów. Wiąże się to z małym promieniem atomowym fluoru i niską liczbą atomową. Zwiększanie się liczby elektronów w dół okresu powoduje natomiast wzrost oddziaływań międzycząsteczkowych typu van der Waalsa. Przekłada się to na wzrost temperatury topnienia pierwiastków w grupie; fluor i chlor są w temperaturze pokojowej gazami, brom intensywnie parującą cieczą, jod - powolnie sublimującym ciałem stałym. Astat posiada pewne własności półmetaliczne (np. półprzewodnictwo), jednakże wszystkie jego izotopy są radioaktywne i charakteryzują się krótkim czasem połowicznego rozpadu, co uniemożliwia badania jego właściwości w skali makroskopowej. Fluorowce mają siedem elektronów walencyjnych i tworzą aniony o ładunku -1. Wszystkie poza fluorem posiadają wolne orbitale d, co pozwala tworzyć związki, w których występują na wyższych stopniach utlenienia oraz osiągać wyższe liczby koordynacyjne (aniony polihalogenkowe, np. I₃⁻). O dużej reaktywności fluorowców świadczy fakt, że w przyrodzie nie występują one w stanie wolnym. Fluor pozyskuje się ze złóż fluorytu (CaF₂), fluoroapatytu (Ca₃(PO₄)₂·Ca(ClF)₂) i kriolitu (Na₃AlF₆). Chlor jest pozyskiwany ze skorupy ziemskiej głównie jako NaCl oraz razem z bromem, z wody morskiej w postaci rozpuszczalnych chlorków i bromków. Jod występuje głównie w materii organicznej roślin morskich oraz w postaci nieorganicznej w złożach saletry, w postaci jodanów(V) i (VII).

Właściwości chemiczne fluoru i jego związków znacznie odbiegają od pozostałych halogenów:

- fluor ma elektroujemność wyższą od tlenu, co czyni go najsilniejszym utleniaczem - w reakcji z roztworem NaOH tworzy fluorek tlenu(II), który to nie posiada charakteru typowego dla tlenków kwasowych:



natomiast powyższa reakcja z chlorem, bromem czy jodem prowadzi do dysproporcjonowania halogenu i utworzenia mieszaniny soli:



- fluorowodór (HF) – gaz lub ciecz, zależnie od warunków, ma najwyższą temperaturę wrzenia pośród halogenowodorów (19,9°C), ze względu na tworzenie silnych międzycząsteczkowych wiązań wodorowych wywołanych dużym momentem dipolowym cząsteczki (m.in. wynika z dużej różnicy elektroujemności atomów w cząsteczce HF);
- fluorek srebra(I), AgF, jest dobrze rozpuszczalny w wodzie, natomiast pozostałe halogenki srebra są praktycznie nierozpuszczalne;

- fluor jako jedyny halogen reaguje z wodorem w sposób wybuchowy już w ciemności; pozostałe fluorowce wymagają inicjacji reakcji poprzez naświetlanie lub ogrzewanie.

Wszystkie fluorowce posiadają własności utleniające, przy czym wraz ze spadającą w dół grupy elektroujemnością potencjał utleniania również maleje, natomiast jony halogenkowe odpowiednio stają się coraz silniejszymi reduktorami:

	Równanie redox	E (V)
Wzrost zdolności utleniających halogenków 	$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-(aq)$	2,87
	$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$	1,36
	$Br_2(c) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-(aq)$	1,06
	$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-(aq)$ 	0,54
	Wzrost zdolności redukcujących halogenków	

Związki **fluoru** mają liczne ważne zastosowania:

- jony F^- w pastach do zębów zastępują jony OH^- w hydroksyapatycie - podstawowym składniku zębiny i szkliwa zębów), przekształcając go w fluoroapatyt. Dzięki temu następuje zahamowanie demineralizacji wywoływanej przez bakterie próchnicze.
- chlorofluoroalkany (freony) używane w areozolach i urządzeniach chłodniczych; stosowanie freonów prowadziło do uszkodzenia warstwy ozonowej, wymiana atomów chloru na atomy fluoru (silniej związane przez węgiel) powoduje powstawanie trwalszych związków, nie przejawiających większych właściwości wpływających negatywnie na warstwę powłoki ozonowej, w szczególności w przypadku perfluoroalkanów, gdzie jedynym halogenem przyłączonym do atomów węgla jest fluor
- teflon (PTFE) stosowany jest do produkcji taśm, tworzyw i pokryć materiałów o dużej odporności cieplnej, wysokiej hydrofobowości i małym współczynniku tarcia. Wykorzystywany jest jako uszczelniacz, powłoka chroniąca przed przywieraniem w naczyniach oraz w wielu innych celach
- Na_3AlF_6 – kriolit, występujący naturalnie jako minerał, jest używany w elektrolitycznym otrzymywaniu metalicznego glinu
- wodorofluorek potasu KHF_2 jest wykorzystywany podczas otrzymywania F_2
- kwas fluorowodorowy (HF) oraz fluorki litowców i amonu są używane w procesie trawienia szkła, tworząc z krzemionką (SiO_2) lotny SiF_4
- fluorek uranu(VI) (UF_6) stosuje się do wzbogacania uranu
- fluorek siarki(VI) (SF_6) jest stosowany w rozdzielniach i transformatorach ze względu na lepsze właściwości izolacyjne, niż powietrze
- fluorodeoksyglukoza znakowana izotopem ^{18}F (^{18}F -FDG) jest wykorzystywana jako znacznik w pozytonowej emisyjnej tomografii komputerowej (PET), w analityce zmian nowotworowych.
- Sole fluorkowe stosowane są także w chemii metaloorganicznej, jako czynnik desililujący, do rozrywania wiązań krzem-węgiel. Proces ten wykorzystuje efekt związany z tworzeniem bardzo trwałego połączenia krzem-fluor.

Chlor i jego związki również są stosowane w wielu gałęziach przemysłu oraz w produktach użytku codziennego

- rozpuszczalniki do prania "na sucho" - "tri" (trichloroetylen, $Cl_2C=CHCl$)
- rozpuszczalniki laboratoryjne i przemysłowe, np. chloroform ($CHCl_3$), dichlorometan, dichloroetan, tetrachlorometan („tetra”, dawniej stosowana również w gaśnicach tetrowych), chlorobenzen (C_6H_5Cl)
- herbicydy i insektycydy – 2,4-D stosowany nieprzerwanie od kilkudziesięciu lat (historycznie wycofany z użycia DDT)
- chlorek winylu do otrzymania tworzywa sztucznego - polichloroku winylu (PCV)

- dwutlenek chloru, chloran(I) sodu, chloramina T, kwas trichloroizocyjanurowy i dichloroizocyjanuran sodu jako środki do odkażania powierzchni, wody pitnej oraz na basenach
- fotografia klasyczna (AgCl).

Brom stosowany jest między innymi do produkcji dibromoetanu, stosowanego do syntezy chemicznej oraz dawniej jako środek usuwający ołów z silników benzynowych, kiedy to dodatkiem przeciwstukowym był tetraetylołów. Dawniej związki bromu stosowano także jako środki owadobójcze oraz w medycynie jako leki uspokajające. Ponadto brom i jego związki wykorzystuje się w fotografii oraz przy produkcji barwników oraz środków zwiększających niepalność materiałów syntetycznych. Jednym z najbardziej rozpoznawalnych reagentów na bazie bromu stosowanych laboratoryjnie jest NBS (*N*-bromoimid kwasu bursztynowego), reagent bromujący o właściwościach utleniających.

Jod nieprzerwanie od wielu lat znajduje zastosowanie w medycynie jako składnik środków antyseptycznych (jako jodyna, jodopowidon oraz jodoform - CHI₃); w żywieniu (jod jest niezbędnym składnikiem hormonów – tyroksyny oraz trójiodotyroniny), dlatego też występuje w soli jodowanej oraz jako składnik pasz dla zwierząt. W chemii analitycznej stosowany jest do miareczkowania jodometrycznego.

Fluorowce tworzą połączenia z wodorem jak i szereg kwasów halogenowych (tlenowych) o wzorach HOX, HXO₂, HXO₃ i HXO₄, w których występują na stopniach utlenienia odpowiednio +1, +3, +5 i +7.

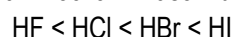
Przykładowe związki fluorowców:

Typ związku	F	Cl	Br	I
Halogenowodory	HF (-1)	HCl (-1)	HBr (-1)	HI (-1)
Tlenki	OF ₂ (-1)	Cl ₂ O (+1) ClO ₂ (+4) Cl ₂ O ₇ (+7)	Br ₂ O (+1) BrO ₂ (+4)	I ₂ O ₅ (+5)
Kwasy tlenowe	HO ⁻ F (-1)	HOCl (+1) HClO ₂ (+3) HClO ₃ (+5) HClO ₄ (+7)	HOBr (+1) HBrO ₃ (+5) HBrO ₄ (+7)	HOI (+1) HIO ₃ (+5) HIO ₄ (+7)

Wraz ze wzrostem liczby atomowej fluorowców maleje ich reaktywność i elektroujemność, a także moc oraz właściwości utleniające ich kwasów tlenowych:



Natomiast rosną właściwości redukujące oraz moc ich kwasów beztlenowych w szeregu:

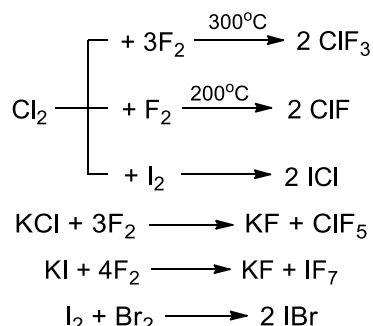


Związki międzyhalogenowe

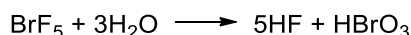
Fluorowce, ze względu na wysoką reaktywność, łatwo tworzą połączenia między sobą, w wyniku czego powstają tzw. związki międzyhalogenowe. Wyróżnić można cztery typy związków, w zależności od stopnia utlenienia atomu centralnego:

AX	AX ₃	AX ₅	AX ₇
ClF			
BrF	ClF ₃		
BrCl	BrF ₃	BrF ₅	
ICl	ICl ₃	IF ₅	IF ₇
IBr			

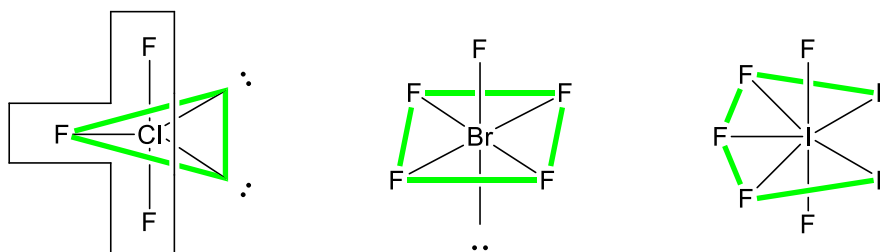
Większość tych związków można otrzymać na drodze bezpośredniej syntezy lub też w procesach wymiany tj. przez działanie chlorowców na wybrane halogenki. Warunki prowadzonych reakcji wpływają na to, jakie otrzymywane są finalne produkty.



Wiązania w związkach międzyhalogenowych mają charakter kowalencyjny, co jest związane z niewielką różnicą elektroujemności. Związki te są nietrwałe i łatwo ulegają reakcji hydrolizy prowadzącej do otrzymania jonów kwasów tlenowych i beztlenowych (kwas tlenowy jest tworzony przez halogen stanowiący atom centralny w układzie międzyhalogenowym):

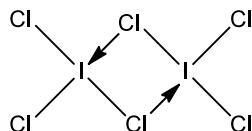


Należy zaznaczyć, że związki międzyhalogenowe za wyjątkiem typu XX' nie stosują się do reguły oktetu elektronowego – możliwe jest tworzenie oddziaływań z udziałem wolnych orbitali d atomu centralnego. Geometrię tych związków można przewidzieć wykorzystując teorię VSEPR, ale ze względu na obecność wolnych par elektronowych wokół atomu centralnego, realny kształt tych cząsteczek jest często inny niż geometria ułożenia par wiążących i wolnych wokół atomu centralnego. Najczęściej spotykane struktury to kształt litery T, piramida tetragonalna i bipiramida pentagonalna:

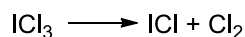


Trichlorek jodu - ICl_3 , jest przykładem związku międzyhalogenowego.

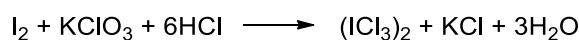
W stanie stałym ma postać dimeru $(\text{ICl}_3)_2$ zawierającego mostki chlorkowe powstające przez udział wolnych par elektronowych atomów chloru:



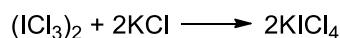
ICl_3 topi się w temperaturze 101°C z równoczesnym rozkładem, z wydzielaniem gazowego chloru i par chlorku jodu(I):



Otrzymuje się go według następującej reakcji:



Przy czym powstający $(\text{ICl}_3)_2$ reaguje z wydzielonym KCl, tworząc kompleksowy tetrachlorojodan potasu, wg następującej reakcji:



Z roztworu ICl_3 lub KICl_4 w kwasie solnym można wykrystalizować pomarańczowo-żółty $\text{HICl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Jony ICl_4^- należą do najtrwalszych polihalogenowych jonów kompleksowych.

ZAGADNIENIA DO OPRACOWANIA

1. Elektroujemność i elektrododatniość w układzie okresowym (definicje, teorie Paulinga, Mullikena i Allreda/Rochowa, zmiany w układzie)
2. Związki międzyhalogenowe i polihalogenowe; dodatnie jony jodu
3. Halogenki i kompleksowe aniony halogenowe

OPIS ĆWICZENIA

ZADANIE 1. Otrzymywanie tetrachlorojodanu potasu- KICl_4

Do zlewki o pojemności 50 mL wsypać 1 g chloranu(V) potasu KClO_3 oraz 1,8g sproszkowanego jodu (I_2), ostrożnie wymieszać składniki i dodać 4 mL wody destylowanej. Następnie powoli wkraplać (przy jednoczesnym mieszaniu) 7,2 mL stężonego HCl (substancja silnie żrąca!), analizując wydzielające się opary przy użyciu papierka jodoskrobiowego. Należy dodawać kwas na tyle wolno, alby nie następowało zauważalne nagrzewanie się układu (ocieplanie się zlewki). Po dodaniu kwasu zlewkę przykryć szkiełkiem zegarkowym i umieścić w łaźni lodowej na około 30 minut. Wydzielony produkt, w postaci żółtych igiełkowatych kryształów, odsączyć na lejku Büchnera i suszyć w eksykatorze próżniowym (około 20 min). Wysuszony produkt przechowywać w szczelnym naczyniu z ciemnego szkła. Obliczyć wydajność reakcji.

Uwaga: KICl_4 ma ostry zapach, działa drażniąco na skórę oraz błony śluzowe.

Zalecenie: wszystkie czynnościach powinny być wykonywane w rękawiczkach.

Powyższe ćwiczenie należy wykonywać pod wyciągiem!

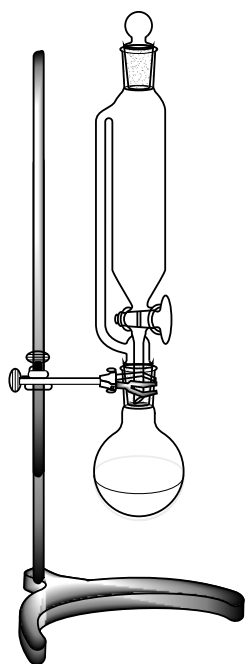
ZADANIE 2. Badanie właściwości otrzymanego KICl_4

W małej zlewce umieścić 0,1 g KICl_4 i powoli dodać kilka mL zimnej wody destylowanej - obserwować zachodzące zmiany, sprawdzić odczyn powstałego roztworu papierkiem wskaźnikowym. Zaproponować odpowiednie równanie reakcji.

W zlewce umieścić 0,1 g KICl_4 , zlewkę przykrytą szkiełkiem zegarkowym postawić na płytce grzejnej, pomiędzy krawędzią zlewki i szkiełka umieścić papierek jodoskrobiowy. Włączyć minimalnie ogrzewanie i obserwować zachodzące zmiany. Zaproponować odpowiednie równanie reakcji.

Zalecenie: wszystkie czynności powinny być wykonywane w rękawiczkach.

Powyższe ćwiczenie należy wykonywać pod wyciągiem!



Rys. 1. Zestaw do syntezy kwasu tetrachlorojodowego

ZADANIE 3. Preparatyka kwasu tetrachlorojodowego – HICl_4

W kolbie okrągłodennej o pojemności 50 mL, zaopatrzonej we wkraplacz (rys. 1), umieścić 1 g KICl_4 . Za pomocą wkraplacza dodać 3 mL stężonego HCl . Zawartość kolby wytrząsać energicznie przez 5-10 min i ochłodzić w mieszaninie lodu z solą. Po około 30 min, oddzielić uzyskany produkt na lejku ze spiekim w atmosferze gazu obojętnego. Otrzymany produkt przenieść do probówki. Obliczyć wydajność reakcji.

Uwaga: HICl_4 ma ostry, przenikliwy zapach, działa drażniąco na błony śluzowe oraz skórę.

Zalecenie: wszystkie czynności powinny być wykonywane w rękawiczkach pod dyktando z zachowaniem szczególnej ostrożności.

ZAGROŻENIA ZWIĄZANE Z WYKONYWANYM ĆWICZENIEM

Lp	Związek Chemiczny	Piktogramy
1.	Kwas solny (chlorowodorowy) stężony – ok 36% (HCl)	
2.	Chloran(V) potasu (KClO_3)	
3.	Jod (I_2)	
4.	Trichlorek jodu(III) (ICl_3)	
5.	Tetrachlorojodan(III) potasu (KICl_4)	

Ćwiczenie opracował:
Mgr Dariusz Brząkański

BLOK II

ZWIĄZKI PIERWIASTKÓW BLOKU *d*

ĆWICZENIE II₁

WSTĘP DO CHEMII KOORDYNACYJNEJ.

KOMPLEKSY WYBRANYCH METALI BLOKU s, p i d

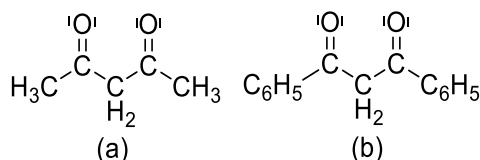
WPROWADZENIE

Związek kompleksowy, zwany także związkiem koordynacyjnym można określić jako zespół co najmniej jednego atomu centralnego otoczonego przez bezpośrednio z nim związane atomy lub grupy atomów zwane **ligandami** (*łac.*: ligare – wiązać, łączyć, powiązać). W zależności od sumy ładunków atomu centralnego i ligandów kompleks może być cząsteczką obojętną np. $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, kationem np. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, bądź anionem jak $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Jeżeli jednostka koordynacyjna zawiera więcej niż jeden atom centralny określa się ją mianem **kompleksu wielordzeniowego** (polirdzeniowego). Ligandy łączą się z atomem centralnym za pomocą wolnej pary elektronowej, która może zostać przekazana do atomu centralnego z utworzeniem wiązania koordynacyjnego. W większości związków kompleksowych atomami donorowymi ligandów są atomy azotu, fosforu, tlenu, siarki lub fluorowców. Ligandami mogą być zarówno cząsteczki obojętne: H_2O , NH_3 , CO jak i aniony np. Cl^- , CN^- , NCS^- , OH^- . Ligandy można podzielić m.in. na następujące grupy (w zależności od przyjętego kryterium podziału):

- Ligandy obojętne i ujemne – ze względu na ładunek
- Ligandy monodentne - wiążą się z metalem za pomocą jednego atomu donorowego, czyli donoruje jedną parę elektronową, a tym samym zajmują jedno miejsce koordynacyjne przy atomie centralnym.
- Ligandy polidentne zwane także kleszczowymi lub chelatowymi- wiążą się z atomem centralnym za pomocą większej liczby atomów donorowych z utworzeniem co najmniej jednego pierścienia. W zależności od liczby miejsc koordynacyjnych zajmowanych przy atomie centralnym wyróżnia się ligandy didentne, tridentne, tetradentne itd.
- Ligandy makrocycliczne i klatkowe- to duże cząsteczki pierścieniowe z co najmniej dwoma atomami donorowymi, koordynujące atom metalu wewnątrz pierścienia z utworzeniem kompleksu makrocyclicznego.
- Ligandy chiralne i achiralne- ligandami chiralnymi nazywa się połączenia, które nie nakładają się na swoje odbicie lustrzane, natomiast te które się nakładają nazywa się ligandami achiralnymi.
- Ligandy mostkowe- niektóre atomy donorowe, mające kilka wolnych par elektronowych, mogą zajmować równocześnie miejsca koordynacyjne dwóch, trzech a nawet czterech różnych jonów metali. Ligandy skoordynowane do dwóch lub więcej atomów metalicznych nazywa się ligandami mostkowymi.

Ligandy połączone bezpośrednio z atomem centralnym stanowią **wewnętrzną sferę koordynacyjną**, zaś przeciwjony równoważące ładunek jonu kompleksowego określa się jako **zewnętrzną sferę koordynacyjną**. Przykładowo, w kompleksie $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ sześć cząsteczek amoniaku tworzy wewnętrzną sferę a trzy jony Cl^- stanowią zewnętrzną sferę koordynacyjną. Bardzo ważną wielkością charakteryzującą dany kompleks, a ściślej mówiąc jego atom centralny, jest liczba **koordynacyjna (LK)**, która określa liczbę bezpośrednich wiązań utworzonych przez pary elektronowe liganda uwspólnione z atomem (jonem) centralnym. Należy zwrócić uwagę na fakt, iż istnieje określony związek pomiędzy geometrią cząsteczki a liczbą koordynacyjną. Każdej liczbie koordynacyjnej odpowiada pewien wielościan, który obrazuje otoczenie jonu centralnego- zwykle z pominięciem geometrii samych ligandów.

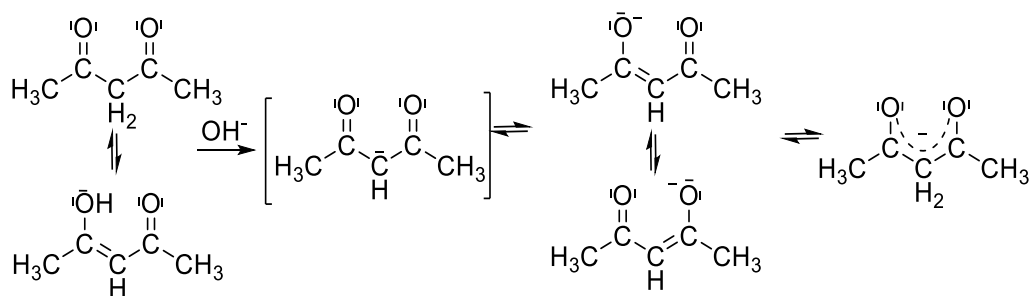
Związki zawierające dwie grupy karbonylowe oddzielone grupą metylenową nazywane są β -diketonami bądź 1,3-diketonami (a) pentano-2,4-dion (acacH); b) 1,3-difenylopropano-1,3-dion).



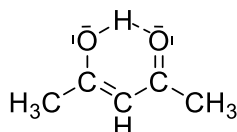
Acetyloaceton (pentano-2,4-dion, acacH) jest najprostszym a zarazem jednym z najważniejszych przedstawicieli grupy β -diketonów. Reprezentantem aromatycznych 1,3-diketonów jest 1,3-difenylopropano-1,3-dion zwany również dibenzoilometanem.

Związki metali z penta-1,3-dionem zostały po raz pierwszy otrzymane pod koniec XIX wieku. Obecnie znanych jest ponad 50 związków jakie tworzy acetyloaceton z różnymi metalami. Kompleksy 1,3-diketonów z metalami bloku d i f wykazują charakterystyczne barwy, natomiast bloku s w przeważającej większości są bezbarwne. Poznanie ich budowy i właściwości w znacznym stopniu przyczyniło się do rozwoju teorii wiązań chemicznych. W szczególności dotyczy to stworzenia podstaw chemii związków kompleksowych przez szwajcarskiego naukowca A. Wernera, który wprowadził pojęcia kompleksu i koordynacji.

Zarówno w roztworze jak i w formie czystej 1,3-diketony istnieją w dwóch tautomerycznych formach. Związki te zawierają protony przyłączone do grupy metylenowej znajdującej się pomiędzy węglami karbonyłowymi. Protony te mogą w łatwy sposób zostać odszczepione od grupy metylenowej, w wyniku czego możliwe jest utworzenie dwóch form tautomerycznych: ketonowej i enolowej (patrz poniżej). W roztworze zasadowym są deprotonowane do anionu.



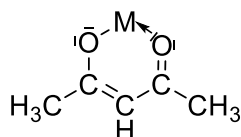
W zależności od rozpuszczalnika forma enolowa stanowi od 20% do 80% mieszaniny. Równowaga aromatycznych 1,3-diketonów jest silnie przesunięta w stronę formy enolowej, zarówno w czystej postaci jak i w rozpuszczalnikach o niskiej polarności. Pierścienie aromatyczne stabilizują formę enolową. Można przyjąć, że w skrajnych przypadkach forma enolowa tworzy cykliczną strukturę (patrz poniżej).



Wiązanie wodorowe występujące w formie enolowej pomiędzy atomem wodoru grupy hydroksylowej a karbonylowym atomem tlenu ma specyficzny charakter. Jest ono określane mianem „wiązania wodorowego wspomaganego rezonansem”. Ma ono około dwukrotnie większą energię wiązania oraz krótszą odległość pomiędzy atomami tlenu w porównaniu do typowego wiązania wodorowego.

Duży wpływ na występowanie tautomerii keto-enolowej ma charakter rozpuszczalnika. W polarnych rozpuszczalnikach obserwuje się zwiększony udział formy ketonowej co związane jest z asocjacją bardziej polarnej formy ketonowej przez cząsteczki rozpuszczalnika. Natomiast forma enolowa przeważa w przypadku niepolarnych rozpuszczalników, gdyż poprzez utworzenie wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego układ staje się mniej polarny.

Tworzenie związków następuje w wyniku zastąpienia atomu wodoru (forma enolowa) atomem metalu. Ligand acetyloacetonianowy łączy się z metalem za pomocą wiązania kowalencyjnego poprzez tlen grupy enolowej oraz wiązania koordynacyjnego poprzez wolną parę elektronową tlenu grupy karbonylowej.

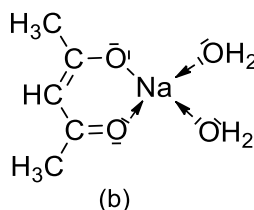
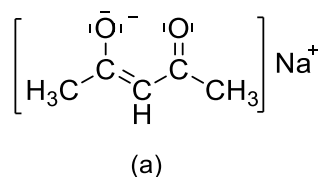


Powstają w ten sposób kompleksy o strukturze pierścieniowej zwane kompleksami chelatowymi. Charakteryzują się one zwiększoną trwałością. Znane są np. sześciokoordynacyjne kompleksy krzemu z ligandem acetyloacetonianowym. W tym przypadku jest to możliwe gdyż krzem jako pierwiastek 4 okresu posiada orbitale d, które ze względów energetycznych nie są jeszcze obsadzone elektronami, w związku z tym możliwe jest utworzenie wiązań koordynacyjnych z ich wykorzystaniem.

Związki 1,3-diketonów z metalami można podzielić na następujące grupy:

– **Związki o charakterze soli (a)**

Występują w przypadku metali alkalicznych. Acetyloaceton występuje w nich głównie w formie jonowej (zdeprotonowany), nie tworząc połączeń chelatowych. Związki te zachowują się jak typowe sole. Są rozpuszczalne w wodzie, nierozpuszczalne w niepolarnych rozpuszczalnikach organicznych, w podwyższonej temperaturze ulegają zwęgleniu. Związki uwodnione rozkładają się dość szybko z wydzielaniem acetonu i soli octanowej. Koordynacja cząsteczki wody może zmienić właściwości na typowe dla związku kowalencyjnego.

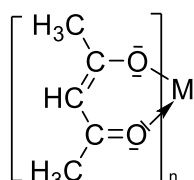


– **Związki o charakterze kowalencyjnym (b)**

Możemy wyróżnić dwie grupy związków o charakterze kowalencyjnym: obojętne lub jonowe. W obu przypadkach warunkiem tworzenia się kompleksów jest możliwość przyjęcia przez atom centralny par elektronowych pochodzących od ligandów w tym przypadku pochodnych 1,3-diketonów.

Kompleksy obojętne

W przypadku, gdy liczba koordynacyjna jest dwukrotnie wyższa niż stopień utlenienia jonu metalu tworzą się chelatowe kompleksy obojętne. Jest to najważniejsza grupa pochodnych 1,3-diketonów.



n=2

M= Ca, Mg, Ba, Be, Cu, Pd

L.K=4

Stopień utlenienia atomu centralnego +2

n=3

M= Al, Ga, Sc, Fe, Mn, Co, Cr, V

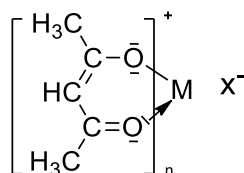
L.K=6

Stopień utlenienia atomu centralnego +3

Kompleksy tego typu są nierozpuszczalne w wodzie, natomiast dobrze rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych. Są stabilne termicznie i wykazują dużą lotność co umożliwia ich sublimację.

Kompleksy jonowe

Gdy liczba koordynacyjna jest mniejsza niż podwojona wartość stopnia utlenienia, powstają kompleksy kationowe, natomiast gdy liczba koordynacyjna jest większa niż dwukrotna wartość stopnia utlenienia otrzymuje się kompleksy anionowe.



n=2

M= B

L.K=4

Stopień utlenienia atomu centralnego +3

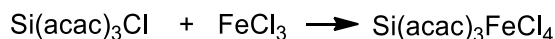
n=3

M= Si

L.K=6

Stopień utlenienia atomu centralnego +4

Tego typu kompleksy mogą przyłączać inne cząsteczki tworząc związki typu soli, np.



ZAGADNIENIA DO OPRACOWANIA

1. Wstęp do chemii koordynacyjnej – podstawowe definicje: związek koordynacyjny, ligand (podziały i przykłady), liczba koordynacyjna (LK)-klasyfikacja związków kompleksowych według liczby koordynacyjnej
2. Ligandy wielokleszczowe (wyjaśnienie pojęcia: polidentny)
3. Zmiany właściwości kwasowo-zasadowych w układzie okresowym
4. Podobieństwa diagonalne w układzie okresowym

OPIS ĆWICZENIA

ZADANIE 1. Preparatyka acetyloacetonianu sodu

Rozpuścić 2 g NaOH w 2,5 mL H₂O i dodać 10 mL metanolu. Otrzymany roztwór powoli dodawać, ciągle mieszając do kolbki zawierającej 5 g acetyloacetonu. W krótkim czasie z roztworu wypada kremowo-biały osad. Kolbę z zawartością oziębia się w łaźni lodowej. Następnie osad sączy się na lejku Büchnera, przemywa zimnym metanolem (2×10 mL) i suszy na sączku aż do zaniku zapachu metanolu. Otrzymaną uwodnioną sól należy zważyć i obliczyć wydajność reakcji w przeliczeniu na NaOH.

ZADANIE 2. Preparatyka acetyloacetonianu kobaltu(II)

W zlewce zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne rozpuścić 0,6 g azotanu(V) kobaltu(II) w 2,5 mL wody. Roztwór ogrzewać w łaźni wodnej, w temperaturze 40°C. Do otrzymanego roztworu dodawać kroplami przygotowany uprzednio roztwór 1,5 g acetyloacetonianu sodu w 10 mL wody. Praktycznie natychmiast wypada różowy osad. Mieszanie kontynuować w dalszym ciągu w temperaturze 40°C przez 15 min. Osad należy przesączyć na lejku Büchnera, wysuszyć i obliczyć wydajność.

ZADANIE 3. Preparatyka acetyloacetonianu kobaltu(III)

W kolbce stożkowej lub zlewce o pojemności 50 mL rozpuścić 0,71 g azotanu(V) kobaltu(II) w 5 mL wody. Po otrzymaniu klarownego roztworu wprowadzić powoli 0,83 mL acetyloacetonu rozpuszczonego w 8 mL etanolu i mieszać intensywnie na mieszadle magnetycznym. Następnie wprowadzić powoli 4 mL 10% roztworu H₂O₂ oraz małymi porcjami stały bezwodny octan sodu w ilości 1,02 g. Roztwór zmienia barwę

z różowej na ciemnozieloną. Roztwór należy zatężyć ogrzewając go i mieszając go do momentu aż na ściankach pojawi się osad. Po tym czasie mieszaninę ochłodzić w łaźni lodowej. Krystaliczny produkt barwy ciemnozielonej odsączyć na lejku Büchnera, wysuszyć w temp. 70°C i obliczyć wydajność.

ZADANIE 4. Preparatyka acetyloacetonianu wapnia

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne przygotować roztwór 3 g acetyloacetonu w 20 mL wody. Do powstałej emulsji dodać ciągle mieszając, kroplami, 3 mL wody amoniakalnej, aż do całkowitego rozpuszczenia acetyloacetonu w wodzie. Przygotować roztwór 2,5 g $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ w 10 mL wody. Oba roztwory wymieszać. Po pewnym czasie z roztworu wypadnie osad, który należy odsączyć na lejku Büchnera, przemyć wodą, suszyć na powietrzu. Obliczyć wydajność reakcji.

ZADANIE 5. Preparatyka acetyloacetonianu glinu

Rozpuścić 2,5 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ w 25 mL wody destylowanej, a następnie stopniowo dodawać roztwór otrzymany przez rozpuszczenie 0,9 g NaOH w 7,5 mL wody. Roztwór mieszać za pomocą mieszadła magnetycznego (wytrącony wodorotlenek glinu tworzy w wodzie zawiesinę). Następnie, do intensywnie mieszającego się roztworu kroplami dodawać 5 mL acetyloacetonu. Praktycznie natychmiast wypada biały osad. Po wkropleniu całego acetyloacetonu mieszać jeszcze przez 30 minut. Następnie osad przesączyć, przemyć zimną wodą i suszyć na powietrzu. Obliczyć wydajność reakcji.

ZADANIE 6. Preparatyka acetyloacetonianu miedzi(II)

Przygotować roztwór 2 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w 12,5 mL wody destylowanej, a następnie stopniowo, mieszając na mieszadle magnetycznym, dodawać roztwór 5 mL acetyloacetonu w 5 mL metanolu. Następnie dodać roztwór przygotowany poprzez rozpuszczenie 3,4 g octanu sodu w 7,5 mL wody. Mieszanie kontynuować przez 15 min w łaźni wodnej w podwyższonej temperaturze 80°C. Po zakończeniu reakcji układ schłodzić w łaźni lodowej. Otrzymany niebiesko-szary osad przesączyć, przemyć bardzo zimną wodą i suszyć na powietrzu. Obliczyć wydajność reakcji.

ZAGROŻENIA ZWIĄZANE Z WYKONYWANYM ĆWICZENIEM

Lp	Związek Chemiczny	Piktogramy
1.	Wodorotlenek Sodu (NaOH)	
2.	Octan wapnia (Ca(CH ₃ COO) ₂)	
3.	Octan sodu (CH ₃ COONa)	
4.	Metanol (MeOH)	  
5.	Woda amoniakalna (NH ₃ •H ₂ O)	 
6.	Acetyloaceton (C ₅ H ₈ O ₂)	 
7.	Azotan(V) glinu (Al(NO ₃) ₃ •9H ₂ O)	 
8.	Siarczan(VI) miedzi(II) (CuSO ₄ •5H ₂ O)	 
9.	Azotan(V) kobaltu(II) (Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O)	   

Ćwiczenie opracowała:
Mgr Samanta Witomska

ĆWICZENIE II₂

IZOMERIA ZWIĄZKÓW KOORDYNACYJNYCH. ZWIĄZKI KOBALTU

WPROWADZENIE

Co kryje się pod pojęciem „izomeria”? Mianowicie, określa ono występowanie różnorodnych form tego samego związku chemicznego, w których cząsteczki wykazują taki sam skład jakościowy i ilościowy, tj. posiadają taki sam wzór sumaryczny, lecz różnią się między sobą budową wewnętrzną, czyli składem części kompleksowej lub wzajemnym położeniem atomów.

Wśród związków koordynacyjnych rozróżniamy dwa główne rodzaje izomerii: **izomerię strukturalną** (konstytucyjną) oraz **przestrzenną** (stereoizomerię) (Tabela 1).

	Izomeria	Podstawa fizyczna	Przykład
Strukturalna	Solvatacyjna (hydratacyjna)	różna liczba cząsteczek rozpuszczalnika (wody) w pierwszej sferze koordynacyjnej	$[M(H_2O)_6]X_3$ i $[M(H_2O)_4X_2]X \cdot 2H_2O$
	Jonowa	różne ligandy w pierwszej sferze koordynacyjnej	$[M(X^-)L_5]Y$ i $[M(Y^-)L_5]X$
	Koordynacyjna	Zmiana jonów metali w kationie i anionie kompleksowym	$[ML_6][M'L'_6]$ i $[M'L'_6][ML'_6]$
	Wiązaniowa	różny sposób wiązania liganda do metalu	$[M-AB]$ i $[M-BA]$
	Polimeryzacyjna	jednakowy wzór empiryczny, lecz różna masa cząsteczkowa	$[\{MAB\}_n]$ n=1,2,4,5,6
	Położeniowa	wymiana ligandów między dwoma atomami centralnymi	$[MA_2-MB_2]$ i $[MAB-MAB]$
	Ligandowa	z kombinacji dwóch ligandów tworzy się trzeci	$[MAB]$ i $[MC_2]$
Przestrzenna	Optyczna	rozmieszczenie ligandów w kompleksie, dające formy typu przedmiot i jego nienakładające się na siebie odbicie lustrarzane	$[M(L-L)_3]$ – pseudooktaedryczne (Δ i Λ)
	Geometryczna	rozmieszczenie atomów liganda wokół atomu centralnego	cis $\leftrightarrow$ trans: $[MA_2B_2]$ i $[MA_4B_2]$ fac $\leftrightarrow$ mer: $[MA_3B_3]$
	Konfiguracyjna	różne geometrie otoczenia atomu centralnego	tetraedr $\leftrightarrow$ kwadrat, bipiramida trygonalna $\leftrightarrow$ piramida tetragonalna

Tabela 1. Rodzaje izomerii związków koordynacyjnych⁴

Izomeria strukturalna – izomery posiadają taki sam wzór sumaryczny, jednak różnią się między sobą składem części kompleksowej.

Izomeria przestrzenna – izomery różnią się wzajemnym położeniem ligandów w sferze koordynacyjnej atomu centralnego. Różnią się rozmieszczeniem geometrycznym.

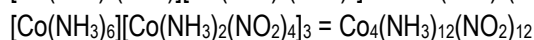
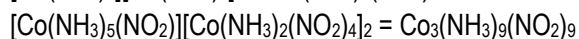
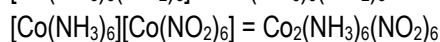
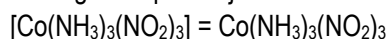
W każdym z wymienionych rodzajów izomerii można wyróżnić różnorodne typy izomerii.

⁴ M. Cieślak-Golonka, J. Starosta, M. Wasielewski „Wstęp do chemii koordynacyjnej” PWN, 2010

Zgodnie z zaprezentowaną tabelą do pierwszego rodzaju można zaliczyć, m.in. **izomerię solwatacyjną**, gdyż poszczególne izomery różnią się między sobą umiejscowieniem jonów i cząsteczek rozpuszczalnika, np. fioletowe kryształy $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ i niebieskozielone $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oraz zielone $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Natomiast, w **izomerii jonowej** aniony mogą spełniać rolę zarówno ligandów, jak również przeciwjonów, np. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$ i $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$ lub $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ i $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)]\text{Br}$. Para związków $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Br}$ oraz $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ stanowi przykład izomerii zarówno solwatacyjnej, jak i jonowej.

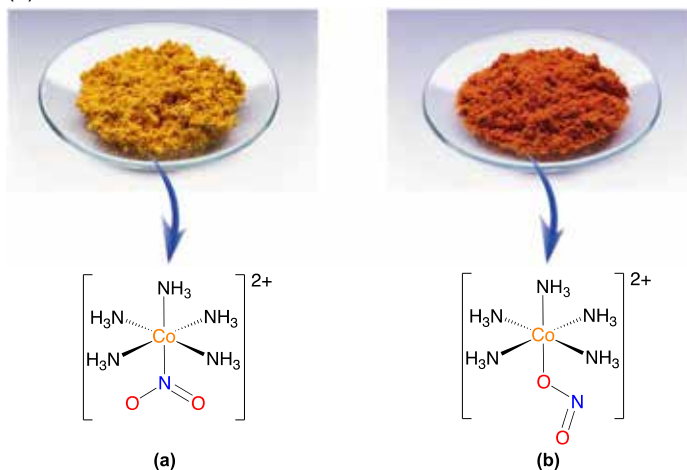
Inny typ izomerii występuje wśród związków zbudowanych z kompleksowego kationu i kompleksowego anionu, zawierających różne ligandy. Zamiana niektórych ligandów w takich związkach prowadzi do izomerii koordynacyjnej, np.: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ i $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$ (lecz nie $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]!$) lub dla szeregu kompleksów o wzorze ogólnym $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_x(\text{NCS})_{6-x}][\text{Co}(\text{NH}_3)_{6-x}(\text{NCS})_x]$ dla $x=1,2,4,5,6$ (lecz nie 3!).

Zamiana ligandów może prowadzić również do izomerii polimerizacyjnej, dla której wzór sumaryczny każdego kompleksu jest wielokrotnością wzoru sumarycznego najprostszego izomeru:



Należy zauważyć, że wyżej wymienione typy izomerii odnoszą się do związków koordynacyjnych w stanie stałym. Po rozpuszczeniu kompleksy te stanowią mieszaninę jonów, które nie są izomeryczne.

Kolejnym przykładem izomerii strukturalnej (konstytucyjnej) jest izomeria wiązaniowa, która jest konsekwencją obecności w strukturze niektórych ligandów kilku różnych atomów donorowych. Właściwości takie mają m.in. ligand NCS^- , który może koordynować za pośrednictwem atom azotu lub siarki oraz ligand NO_2^- , w którym atomem donorowym może być zarówno N lub O. Przykładami izomerów wiązaniowych są kompleksy: $[\text{Pd}(\text{NCS})_2(\text{bpy})]$ i $[\text{Pd}(\text{SCN})_2(\text{bpy})]$ oraz preparowane w tym ćwiczeniu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$ (a) i $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{Cl}_2$ (b)⁵.



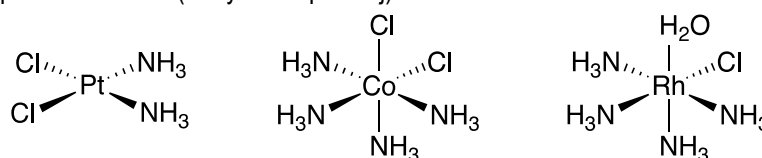
Drugi rodzaj izomerii również odnoszący się do części koordynacyjnej związków to stereoizomeria (izomeria przestrzenna), która obejmuje różnice pomiędzy cząsteczkami tego samego związku koordynacyjnego wynikające z geometrii izomerycznych cząsteczek, tj. przestrzennym rozmieszczeniem ligandów wokół atomu centralnego. Występuje ona dla związków o liczbie koordynacyjnej co najmniej 4, lecz nie występuje dla kompleksów o wszystkich jednakowych ligandach jednofunkcyjnych (monodentnych).

Jedną z tego typu izomerii, spotykaną wśród związków koordynacyjnych jest enancjomeria (izomeria optyczna). Polega ona na występowaniu kompleksów, których cząsteczki nie są identyczne, mimo że zarówno skład chemiczny jak i parametry wewnętrzne są jednakowe, mianowicie stanowią swoje odbicie lustrzane nie dające się nałożyć na siebie. Zjawisko izomerii optycznej w chemii koordynacyjnej ma szerszy

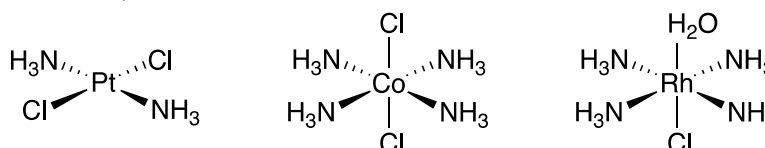
⁵ Barwy izomerycznych kompleksów kobaltu(III): źródło wykład dr Pawła Urbaniaka

zasięg niż w chemii organicznej, gdyż obejmuje związki o liczbach koordynacyjnych większych od 4. Dobrze znana jest izomeria optyczna wśród oktaedrycznych kompleksów z ligandami chelatowymi, zwłaszcza typu $[M(L-L)_3]$ i $cis-[M(L-L)_2X_2]$, gdzie symbol L-L oznacza ligand dwukleszczowy (dwufunkcyjny). W ogólności izomeria optyczna spotykana jest wśród kompleksów należących do grup punktowych symetrii o symbolach Schoenfliesa C_n i D_n .

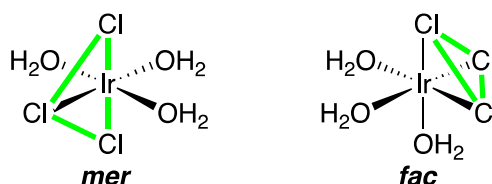
Jednakże, najważniejszym typem izomerii należącym do tej grupy jest izomeria geometryczna. Izomery geometryczne różnią się przestrzennym ułożeniem ligandów względem siebie i mogą występować dla kompleksów płaskich kwadratowych oraz wszystkich z liczbą koordynacyjną większą od 4. Poszczególne izomery oznacza się odpowiednimi przedrostkami. Jeśli w kompleksie można wyróżnić dwa inne od pozostałych ligandy, które leżą na jednej krawędzi wielościanu koordynacyjnego (obok siebie), taki izomer przyjmuje przedrostek *cis*- (na rysunku poniżej).



Natomiast, w przypadku izomerów *trans*- (na poniższym rysunku) wyróżnione ligandy leżą wzdłuż jednej osi kompleksu (naprzeciw siebie):



W kompleksach oktaedrycznych o ogólnym wzorze $[MA_3B_3]$ obserwuje się również stereoizomerię. Odróżnia się izomery *fac*- (facjalny, ścienny, frontalny, *ang.* facial), w których trzy jednakowe ligandy obsadzają wierzchołki tej samej ściany bryły koordynacyjnej oraz izomery *mer*- (meridionalny, południkowy, *ang.* meridional), w których takie same wierzchołki wraz z atomem centralnym leżą na jednej płaszczyźnie (na poniższym rysunku):



Przykładem izomerii przestrzennej (stereoizomerii), występującym niezwykle rzadko jest izomeria konformacyjna wynikająca z możliwości przyjmowania przez związek koordynacyjny różnych kształtów geometrycznych, tak jak ma to miejsce w przypadku kompleksu $[NiBr_2(PPh_2Et)_2]$. Krystalizując ten związek z roztworu CS_2 w $-78^\circ C$ otrzymuje się brązowy, diamagnetyczny kompleks o geometrii płaskiej kwadratowej, który po ogrzaniu przechodzi w zielony paramagnetyczny kompleks tetraedryczny.

Mając na uwadze powyższe rozważania, należy się spodziewać, że w przypadku występowania różnic strukturalnych, związki chemiczne będące izomerami będą różniły się nie tylko barwą, ale również właściwościami chemicznymi, np. reaktywnością, a także trwałością termodynamiczną (wyjątek stanowią izomery optyczne). Wydzielenie poszczególnych izomerów jest więc możliwe wtedy, gdy reakcje podstawienia zachodzą powoli, a więc dla kompleksów biernych. W innym przypadku ostatecznym produktem jest zawsze kompleks najtrwalszy termodynamicznie. Oznacza to, że podczas prowadzenia preparatyki związków koordynacyjnych, w rezultacie przebiegu równoległych lub następczych reakcji kompleksowania, możliwe jest otrzymanie różnych izomerów tego samego związku.

W przypadku otrzymywania labilnych kompleksów, skład mieszaniny związków koordynacyjnych będzie zależał od stosunku stężeń reagentów i stałych trwałości poszczególnych kompleksów. Tym samym,

usuając z układu jeden z produktów, na przykład poprzez wytrącanie lub ekstrakcję, można wpłynąć na przesunięcie stanu równowagi, aby ostatecznie otrzymać jeden z izomerów. Natomiast, w przypadku kompleksów biernych, głównym produktem jest zawsze związek tworzący się w rezultacie reakcji o najniższej energii aktywacji. Zatem, obecność w układzie reakcyjnym odpowiedniego katalizatora może prowadzić do tak znacznego obniżenia energii aktywacji jednej z możliwych reakcji, że w rezultacie prowadzonego procesu kompleksowania, produktem końcowym będzie wyłącznie jeden z możliwych izomerycznych związków koordynacyjnych.

Przykładem możliwości wykorzystania tego typu zjawiska w preparatyce związków koordynacyjnych, jest sposób syntezy biernych kompleksów kobaltu(III), a mianowicie $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ i $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (w przypadku prowadzenia syntezy w ciekłym amoniaku, jako medium, wzór sumaryczny tego kompleksu to: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3$). Wymienione związki są otrzymywane podczas utleniania chlorku kobaltu(II) (CoCl_2) nadtlaniem wodoru (H_2O_2) w roztworach amoniakalnych. Jednakże w przypadku pierwszego z nich, czyli $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ proces utleniania prowadzony jest w obecności węgla aktywnego, jako katalizatora. W rezultacie prowadzi to do utworzenia dwóch izomerycznych kompleksów Co(III), które mimo identycznego składu pierwiastkowego wyraźnie różnią się barwą (przedstawiono poniżej)⁶.



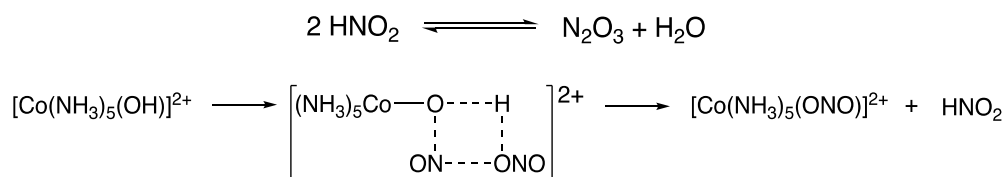
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$



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

W preparatyce związków kobaltu drugi izomer, czyli kompleks $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ jest dogodnym prekursorem do otrzymywania szeregu innych pochodnych koordynacyjnych kobaltu(III), gdyż pomimo jego bierności stosunkowo łatwo zachodzi substytucja liganda Cl^- na OH^- , szczególnie w środowisku amoniakalnym (reakcja podstawienia katalizowana jonami OH^-).

Utworzony w środowisku reakcji bierny produkt pośredni $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]^{2+}$ bardzo szybko ulega reakcjom "podstawienia", jeżeli zachodzą one bez rozerwania wiązania $\text{Co}-\text{O}$, na przykład w reakcji z HNO_2 :



W wyniku tej przemiany utworzony zostaje pomarańczowo-czerwony kompleks zawierający kation pentaaminaazotano(III)-O-kobaltu(III), który można wydzielić w postaci stosunkowo trudno rozpuszczalnego chlorku (patrz b). Związek ten, jest również kompleksem biernym, jednakże ulega on samoistnemu przekształceniu w trwalszy termodynamicznie, żółty chlorek pentaaminaazotano(III)-N-kobaltu(III) i to zarówno w roztworze, jak i w stanie krystalicznym. Z uwagi na fakt, że przegrupowanie to wymaga rozerwania wiązania metal-ligand, proces ten w temperaturze pokojowej przebiega powoli, lecz można go zostać znacząco przyspieszony poprzez ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej, w której zachodzi przemiana. W rezultacie otrzymuje się drugi izomer, czyli $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$ (patrz rys. (a)).

⁶ Izomeryczne kompleksy amina-kobaltu(III) - źródło Wikipedia

ZAGADNIENIA DO OPRACOWANIA

1. Kobalt i jego związki koordynacyjne
2. Wiązania w związkach koordynacyjnych, teoria pola krystalicznego, pola ligandów oraz orbitali molekularnych (ligandy π -akceptorowe i π -donorowe)
3. Widma absorpcyjne kompleksów metali
4. Reakcja wymiany ligandów w kompleksach

OPIS ĆWICZENIA**ZADANIE 1. Preparatyka chlorku heksaaminakobaltu(III) - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$**

3,7 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oraz 2 g NH_4Cl rozpuścić na gorąco w 4 mL wody i dodać 0,2 g węgla aktywnego, po czym roztwór ochłodzić. Dodać 10 mL stęż. roztworu amoniaku ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) i całość ponownie ochłodzić poniżej 10°C. Intensywnie mieszając, dodawać porcjami 4 mL 30% H_2O_2 . Po zakończeniu utleniania roztwór ogrzać stopniowo do 60°C i utrzymywać w temp. 50-60°C często mieszając, aż do zaniku czerwonego odcienia mieszaniny (około 20 min). Następnie roztwór ochłodzić w łaźni lodowej, do wytrącenia kryształów związku, które wraz z węglem odsączyć na lejku Büchnera. Osad (razem z węglem aktywnym) przenieść do roztworu zawierającego 0,7 mL stęż. HCl w 27 mL wody (mieszanina powinna mieć odczyn kwaśny). Całość ogrzewać do rozpuszczenia kryształów związku koordynacyjnego i przesączyć na gorąco, celem oddzielenia węgla aktywnego. Kompleks $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ wytrącić z przesączu poprzez dodanie 7 mL stęż. HCl i szybkie ochłodzenie do temp. 0°C. Otrzymany osad odsączyć i przemyć etanolem, a następnie suszyć w temperaturze 80-100°C. Obliczyć wydajność reakcji.

ZADANIE 2. Preparatyka chlorku pentaaminachlorokobaltu(III) - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

4,6 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ rozpuścić w 3,5 mL ciepłej wody. Oziębici otrzymany roztwór w łaźni lodowej i dodać go do zawiesiny 5,5 g NH_4Cl w 13 mL stęż. wodnego roztworu amoniaku (NH_3). Mieszając dodawać małymi porcjami około 4,7 mL H_2O_2 . Kiedy całość będzie utleniona, ostrożnie pod wyciągiem zubożeni roztwór stężonym roztworem kwasu solnego (HCl) do zaniku zapachu amoniaku i ogrzać mieszaninę. Przerwać na chwilę ogrzewanie i dodać roztwór 7 mL 2 M roztworu kwasu solnego w 20 mL wody. Kontynuować ogrzewanie aż do wrzenia. Roztwór oziębici w łaźni z lodem, a otrzymany osad odsączyć na lejku Büchnera. Osad rozpuścić na gorąco w 80 mL 1 M wodnego roztworu NH_3 . Następnie zakwasić roztwór pod wyciągiem stężonym kwasem solnym (HCl) do zaniku zapachu amoniaku i ogrzać do wrzenia. Roztwór oziębici na łaźni z lodem i przesączyć na lejku Büchnera. Osad przemyć na lejku etanolem (EtOH), a następnie niewielką ilością acetonu i wysuszyć na powietrzu. Obliczyć wydajność reakcji.

ZADANIE 3. Preparatyka chlorku pentaaminaazotano(III)-O kobaltu(III) - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{Cl}_2$

2,0 g $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ rozpuścić w ciepłej mieszaninie 40 mL wody i 8,8 mL stężonego wodnego roztworu amoniaku ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Roztwór przesączyć. Przesącz zubożeni do pH ok. 7 roztworem 2 M kwasu solnego (HCl). Dodać 2,4 g NaNO_2 , a następnie pod wyciągiem, dodać 2,4 ml roztworu HCl , przygotowanego z jednej części stężonego HCl oraz jednej części wody destylowanej (1:1). Wytrąca się czerwono-pomarańczowy osad. Produkt zebrać na lejku Büchnera, przemyć go najpierw lodową wodą, a następnie alkoholem etylowym (EtOH) i wysuszyć na powietrzu. Obliczyć wydajność reakcji.

ZADANIE 4. Preparatyka chlorku pentaaminaazotano(III)-N kobaltu(III) - $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$

2,0 g $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ rozpuścić w ciepłej mieszaninie 14,4 mL 2 M roztworu amoniaku ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) i 14,4 mL wody. Roztwór przesączyć. Do oziębionego przesączu dodać 2 M kwas solny aż do odczynu kwaśnego wobec uniwersalnego papierka wskaźnikowego. Dodać 2,8 g NaNO_2 i mieszaninę ogrzewać tak długo,

aż czerwono-pomarańczowy osad w całości ulegnie rozpuszczeniu. Pod wyciągiem dodawać powoli 28,8 mL stężonego kwasu solnego (HCl). Roztwór oziębić w łaźni z lodem. Produkt zebrać na lejku Büchnera, przemyć alkoholem etylowym i wysuszyć na powietrzu. Obliczyć wydajność reakcji.

Identyfikacja:

- wykonanie widm IR (w tabletkach z KBr) oraz interpretacja wg tabeli.

Związek	Częstości drgań ν [cm^{-1}]								
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$	1595	1428	1310	1310	850	824	594	513	499
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{Cl}_2$	1595	1468	1325	1065	850	825	-	-	-

- wykonanie widm VIS w roztworach wodnych

ZAGROŻENIA ZWIĄZANE Z WYKONYWANYM ĆWICZENIEM

Lp	Związek Chemiczny	Piktogramy
1.	Azotan(V) kobaltu(II) ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	
2.	Nadtlenek wodoru (H_2O_2)	
3.	Kwas solny (HCl)	
4.	Węgiel aktywny ($\text{C}_{\text{akt.}}$)	
5.	25% r-r amoniaku ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	
6.	Chlorek amonu (NH_4Cl)	
7.	Azotan(III) sodu (NaNO_2)	
8.	Zasada sodowa (NaOH)	
9.	Bromek potasu (KBr)	
10.	Alkohol etylowy (EtOH)	
11.	Aceton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)	

Ćwiczenie opracował:
Dr hab. Ireneusz Kownacki

ĆWICZENIE II₃

LICZBA KOORDYNACYJNA A GEOMETRIA KOMPLEKSÓW. ZWIĄZKI NIKLU

WPROWADZENIE

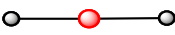
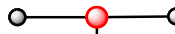
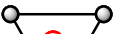
Związek koordynacyjny (inaczej związek kompleksowy, związek zespolony) – związek chemiczny zawierający co najmniej jeden atom centralny otoczony przez inne atomy lub grupy atomów zwane ligandami, przy czym co najmniej jedno wiązanie atomu centralnego z ligandem ma charakter wiązania koordynacyjnego.

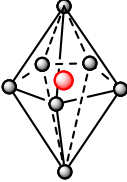
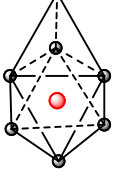
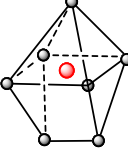
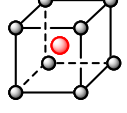
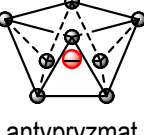
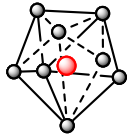
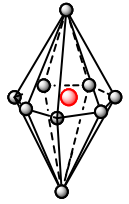
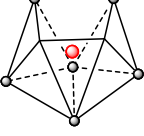
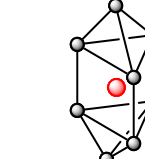
Wiązanie koordynacyjne (inaczej donorowo-akceptorowe) – wiązanie chemiczne między atomem centralnym a ligandem powstałe w wyniku uwspólnienia pary elektronowej pochodzącej wyłącznie od atomu donorowego.

Liczba koordynacyjna (LK) - liczba bezpośrednich wiązań utworzonych między atomem centralnym a atomami donorowymi w ligandach.

Geometria związku kompleksowego – rozmieszczenie ligandów otaczających atom centralny

Istnieje określony związek pomiędzy geometrią cząsteczki a liczbą koordynacyjną. W poniższej tabeli zaprezentowano najczęściej występujące liczby koordynacyjne i odpowiadające im struktury cząsteczek.

LK	Geometria kompleksu	Przykłady
2	 liniowa	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
3	   kształt T płaski trójkąt piramida trygonalna	$[\text{PtCl}_3]^-$ $[\text{Ni}(\text{CN})_3]^-$ $[\text{HgI}_3]^-$
4	  tetraedr płaski kwadrat	$\text{Ni}(\text{CO})_4$ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ BeF_4^{2-} $[\text{Co}(\text{pyr})_2\text{Cl}_2]$
5	  bipiramida trygonalna piramida tetragonalna	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ $[\text{VO}(\text{acac})_2]$
6	  oktaedr słup trygonalny	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]^+$

7	 bipiramida pentagonalna	 oktaedr z pojedynczym daszkiem	 słup z poj. daszkiem nad ścianą kwadratową	$[\text{ZrF}_7]^{3-}$ $[\text{Ca}(\text{ala})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$
8	 sześcián	 antypryzmat kwadratowy	 dodekaedr	$[\text{TaF}_8]^{3-}$ $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ $[\text{Zr}(\text{acac})_4]$
9	 Bipiramida heksagonalna	 Słup trygonalny z dwoma daszkami nad ścianami kwadratowymi	 trójkątnymi	$[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$
pyr – pirydyna, ala- alanina				

Wiązania między metalem a ligandem w kompleksach opisywane są przez teorię pola krystalicznego, teorię pola ligandów oraz teorię orbitali molekularnych. Żadna z wymienionych teorii nie wyjaśnia jednak wszystkich właściwości związków koordynacyjnych dotyczących barwy, własności magnetycznych, stereochemii czy siły wiązań.

Teoria pola krystalicznego (TPK) traktuje wiązanie chemiczne jako efekt przyciągania elektrostatycznego pomiędzy dodatnio naładowanym jonem metalu a ligandami. Teoria ta przede wszystkim:

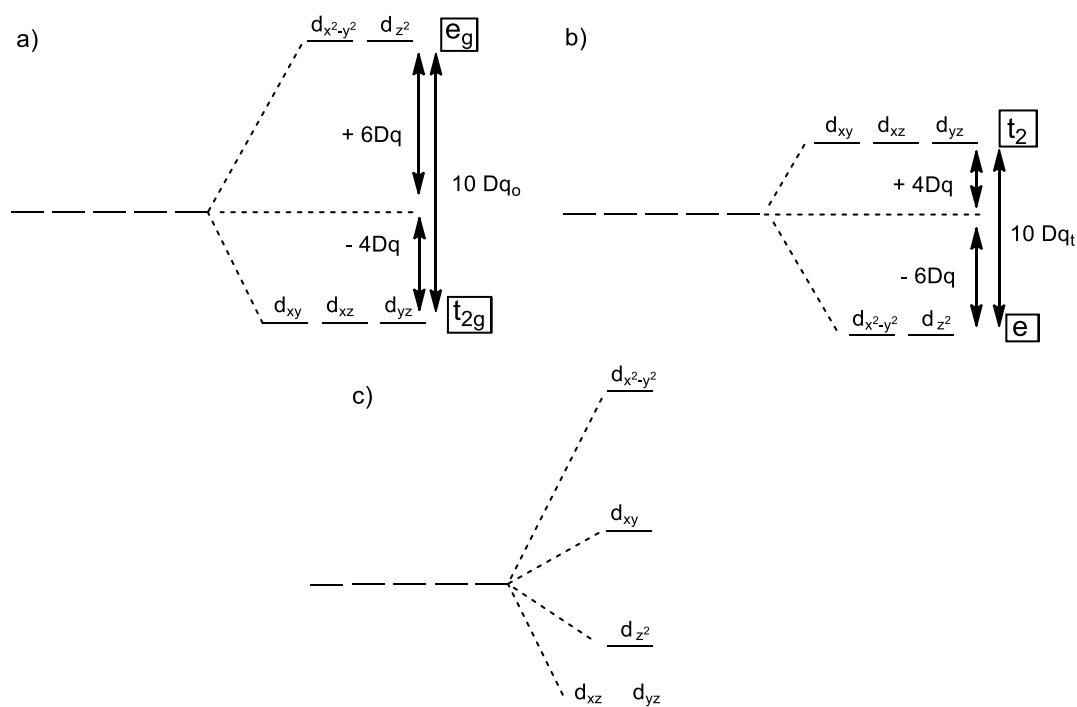
- rozpatruje atom centralny jak i ligandy jako ładunki punktowe;
- pomija kowalencyjny charakter wiązań i przyjmuje, że wiązania między jonem centralnym a ligandami mają charakter czystko jonowy. TPK zaniedbuje także nakładanie się orbitali atomowych metalu i ligandów.

Według teorii pola krystalicznego, skutek odpychania między ujemnym polem wytworzonym przez elektrony ligandów a elektronami na orbitalach *d* metalu dochodzi do zniesienia degeneracji i rozszczepienia orbitali *d*. Elektrony obecne na orbitalach *d* metalu znajdujące się w pobliżu ligandów będą miały wyższą energię niż te położone dalej. Energia rozszczepienia orbitali *d* oznaczana jest jako Δ lub $10 Dq$ i zależy od kilku czynników:

- geometrii otoczenia koordynacyjnego czyli struktury kompleksu
- rodzaju liganda (związane z jego położeniem w szeregu spektrochemicznym)
- konfiguracji elektronowej metalu, wynikającej z położenia w I, II lub III szeregu pierwiastków bloku *d*

- konfiguracji elektronowej metalu, wynikającej z ładunku jonu metalu

Rodzaje rozszczepienia orbitali d w zależności od symetrii kompleksu przedstawiono poniżej. Opisano rozszczepienie orbitali d w polu o symetrii oktaedrycznej (a), tetraedrycznej (b) i kwadratowej-płaskiej (c)



Ligandy powodujące tylko niewielkie rozszczepienie nazywa się słabymi, a powodujące duże rozszczepienie - silnymi ligandami. Szereg obrazujący siłę ligandów nazywa się **szeregiem spektrochemicznym**



Teoria pola krystalicznego może być pomocna w tłumaczeniu właściwości spektroskopowych, magnetycznych oraz trendów reaktywności obserwowanych dla kompleksów pierwiastków bloku d . Wielkość rozszczepienia orbitali d w polu krystalicznym ma wpływ na właściwości magnetyczne jonów kompleksowych. W przypadku silnych ligandów rozszczepienie orbitali d jest duże co powoduje, że energia sparowania elektronów na niższym poziomie jest mniejsza od energii przeniesienia na wyższy poziom i wówczas mamy do czynienia z *kompleksami niskospinowymi*. Słabe ligandy sprawiają, że korzystniejsze energetycznie jest przejście na wyższy poziom niż sparowanie na niższym poziomie i w takiej sytuacji tworzą się *kompleksy wysokospinowe*.

Energia rozszczepienia orbitali d w polu krystalicznym jest także jednym z czynników decydujących o barwie związków kompleksowych, która jest także uzależniona od możliwości przejść elektronów w obrębie orbitali d metalu. Dla typowych przejść typu $d-d$ wielkość absorbowanej energii zależy od wielkości rozszczepienia orbitali d w polu krystalicznym, które z kolei zależy od rodzaju metalu i natury ligandów otaczających centrum metalu. Położenie pasma absorpcji, a tym samym wartość rozszczepienia orbitali d , dla dowolnego jonu metalu przejściowego, zmienia się zależnie od rodzaju przyłączonych ligandów.

Barwa związków niklu może dawać pewne wskazówki do określenia struktury geometrycznej kompleksu. Kwadratowe-płaskie kompleksy są zwykle czerwone lecz niekiedy bywają żółte lub brązowe. Tetraedryczne kompleksy są zwykle niebieskie lub zielone. Oktaedryczne kompleksy są w większości przypadków niebieskie lub zielone, choć spotykane są także żółte. Kwadratowe-płaskie lub tetraedryczne kompleksy niklu(II) mają barwę bardziej intensywną od kompleksów oktaedrycznych.

ZAGADNIENIA DO OPRACOWANIA

1. Nomenklatura związków kompleksowych (zasady, nazwy i wzory, przykłady)
2. Typy ligandów (podziały, przykłady) i klasyfikacja związków kompleksowych według liczby koordynacyjnej
3. Teorie wiązań związków kompleksowych – główne założenia teorii pola krystalicznego, teorii pola ligandów i teorii orbitali molekularnych
4. Teoria pola krystalicznego (kompleksy nisko- i wysokospinowe, rozszczepienia w polu o symetrii tetraedrycznej, płasko-kwadratowej i oktaedrycznej, energia stabilizacji i rozszczepienia, właściwości magnetyczne kompleksów, efekt Jahn-Tellera)
5. Barwa związków kompleksowych

OPIS ĆWICZENIA

ZADANIE 1. Preparatyka ditiocyjanianobis(trifenylofosfina)niklu(II)

W kolbie okrągłodennej dwuszyjnej o pojemności 100 mL zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieścić 1,5 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,8 g tiocyjanianu amonu oraz 25 mL etanolu skażonego izopropanolem. Następnie ogrzewać mieszaninę reakcyjną do wrzenia przez 30 min. W osobnej kolbie stożkowej przygotować roztwór 2,8 g trifenylofosfiny w 30 mL etanolu. Otrzymany roztwór ogrzać do temp ok 60°C . i dodać do gorącej mieszaniny reakcyjnej. Mieszaninę reakcyjną ogrzewać do wrzenia przez kolejne 30 min a następnie ochłodzić do temperatury pokojowej. Wytrącony czerwony osad odsączyć na lejku Büchnera, przemyć 2×15 mL zimnego alkoholu etylowego, a następnie suszyć w eksykatorze próżniowym, zważyć i obliczyć wydajność reakcji.

ZADANIE 2. Preparatyka dichlorobis(trifenylofosfina)niklu(II)

W kolbie okrągłodennej o pojemności 100 mL zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieścić 1,19 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 25 mL lodowatego kwasu octowego. Tak przygotowaną mieszaninę ogrzewać do wrzenia przez 30 min obserwując zmianę barwy z zielonej na żółtą spowodowaną odwodnieniem soli niklu. Następnie mieszaninę ochłodzić do temperatury pokojowej, zdekantować kwas octowy i pozostałe w kolbie ciało stałe przemyć dwukrotnie alkoholem butylowym. Następnie do kolby dodać roztwór 3,9 g. trifenylofosfiny w 40 mL butanolu i ogrzewać mieszaninę pod chłodnicą zwrotną przez 1 h. Po tym czasie intensywnie niebieski roztwór przesączyć na gorąco pod dygestorium. Po ochłodzeniu wytrącony osad odsączyć na lejku Büchnera i przemyć 25 mL etanolu. Otrzymany produkt suszyć w eksykatorze próżniowym, zważyć i obliczyć wydajność reakcji.

ZADANIE 3. Preparatyka chlorku heksaaminaniklu(II)

W zlewce o pojemności 250 mL rozpuścić 2 g chlorku niklu(II) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w 5 mL wody destylowanej. Jeśli roztwór nie jest klarowny należy go przesączyć w celu usunięcia zanieczyszczeń. Następnie do roztworu mieszanego mieszałem magnetycznym, dodawać powoli 7,5 mL stężonego $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Po zadozowaniu całej ilości $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, umieścić zlewkę z mieszaniną reakcyjną w łaźni z lodem. Po około 0,5 h dodać 20 mL etanolu w celu całkowitego wytrącenia kompleksu, pozostawiając zlewkę w łaźni oziębiającej przez kolejne 15 min. Przesączyć wydzielony osad a następnie przemyć na sączku 10 mL etanolu i 20 mL eteru dietylowego. Kompleks wysuszyć na powietrzu, zważyć i policzyć wydajność.

ZADANIE 4. Preparatyka chlorku tris(etylenodiamina)niklu(II)

W zlewce o pojemności 250 mL, rozpuścić 1,3 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w 1,5 mL ciepłej wody destylowanej. Mieszając zawartość zlewki, dodawać bardzo powoli 5 mL 50% wodnego roztworu etylenodiaminy. Następnie umieścić

zlewkę z mieszaniną reakcyjną w łaźni z lodem na około 0,5 h. Po oziębieniu mieszaniny dodać 10 mL etanolu (95%) i ponownie umieścić zlewkę w mieszaninie oziębiającej. Wytrącony osad przesączyć i przemyć na sączku 2×10 mL etanolu i 2×10 mL eteru dietylowego. Kompleks wysuszyć na powietrzu, zważyć i policzyć wydajność.

ZAGROŻENIA ZWIĄZANE Z WYKONYWANYM ĆWICZENIEM

Lp	Związek Chemiczny	Piktogramy
1.	Azotan(V) niklu(II) ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	
2.	Tiocyanian amonu (NH_4SCN)	
3.	Trifenylofosfina (PPh_3)	
4.	Chlorek niklu(II) ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	
5.	Woda amoniakalna ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	
6.	Etylenodiamina ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$)	
7.	Kwas octowy (CH_3COOH)	
8.	Eter dietylowy (Et_2O)	
9.	Etanol skażony (EtOH)	
10.	Butanol ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$)	

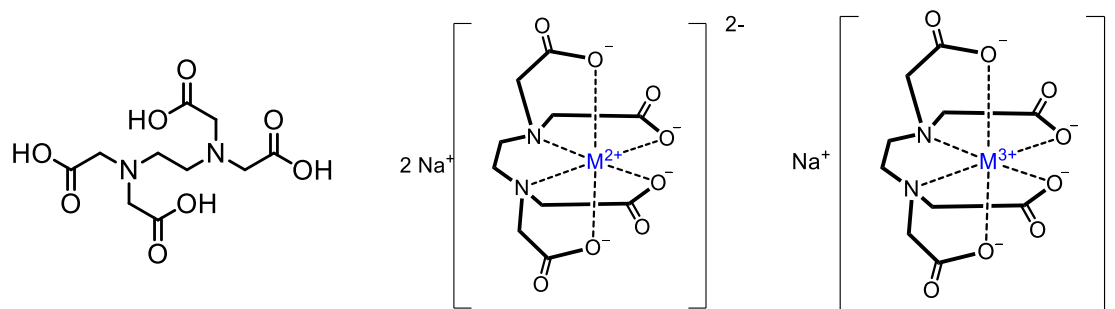
Ćwiczenie opracowali:
Dr Patrycja Żak, Dr Szymon Rogalski

ĆWICZENIE II₄

KOMPLEKSY CHELATOWE. ZWIĄZKI CHROMU, ŻELAZA I MIEDZI

WPROWADZENIE

Liczba koordynacyjna (LK) jest ważnym parametrem charakteryzującym związki kompleksowe. W najprostszym ujęciu definiowana jest jako liczba bezpośrednich wiązań utworzonych między atomem centralnym a atomami donorowymi w ligandach. W przypadku wielu kompleksów metaloorganicznych i metalonieorganicznych liczba koordynacyjna jest liczbą wiązań σ metal-ligand. Większość ligandów tworzących wiązanie σ , takich jak np. NH_3 czy aniony halogenkowe korzysta w tym celu z wolnej, niewiążącej pary elektronowej zlokalizowanej na atomie donorowym liganda. W przypadku jednak form takich jak np. etylen $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, które nie mają par elektronowych zdolnych do utworzenia wiązania σ , wiązanie powstaje w skutek udziału elektronów π liganda. Każdy pierwiastek ma swoją określoną maksymalną liczbę koordynacyjną, która zależy np. od liczby orbitali metalu zdolnych do przyjęcia elektronów pochodzących od ligandów. Jeśli ligand łączy się z atomem centralnym za pomocą jednego atomu donorowego, nazywany jest ligandem monodentnym. Wiele ligandów, w tym przede wszystkim odczynniki organiczne, zawiera więcej niż jedną grupę donorową. Związki takie mogą zajmować więcej niż jedno miejsce w sferze koordynacyjnej jonu centralnego. Utworzone w ten sposób związki koordynacyjne nazywamy kompleksami chelatowymi, a ligandy - ligandami wielokleszczowymi. Odpowiednio możemy wyróżnić ligandy didentne, inaczej dwukleszczowe. Znane są również ligandy tri-, tetra-, heksadentne. Do ostatniej grupy należy kwas etylenodiaminotetraoctowy (EDTA, kwas wersenowy). Ligand ten tworzy bardzo trwałe, rozpuszczalne w wodzie kompleksy chelatowe z wieloma kationami, M^{2+} , M^{3+} , M^{4+} . Jest on przykładem związku organicznego o licznych zastosowaniach, np.: wykorzystywany jako odczynnik kompleksujący w chemii analitycznej, stosowany jest między innymi przy określaniu twardości wody, składnik roztworów buforowych, środek konserwujący żywność (wiązanie kationów metali ciężkich – kofaktorów niepożądanych enzymów), w farmakologii zapobiega pozaustrojowemu krzepnięciu krwi (wiązanie jonów wapnia) oraz stosowany jako odtrutka w zatruciach metalami ciężkimi. W życiu codziennym stosowany jest w nawozach mikroelementowych, przy określaniu twardości wody, jako składnik uzdatniaczy wody w akwarystyce lub składnik mydeł. Zazwyczaj stosowany jest w postaci soli disodowej (wersenian disodowy) ze względu na jej większą rozpuszczalność w wodzie. Strukturę EDTA i kompleksów utworzonych przez EDTA i jony M^{2+} oraz M^{3+} przedstawiono poniżej:



Trwałość kinetyczna i termodynamiczna związków kompleksowych

Reaktywność, czyli łatwość wchodzenia w reakcje chemiczne jest jedną z podstawowych cech substancji/związku chemicznego.

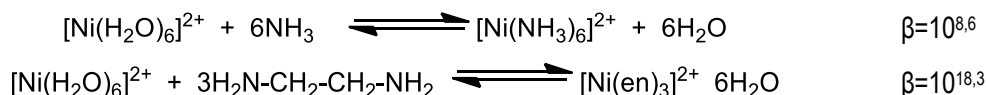
Mała reaktywność może wynikać z dwóch przyczyn:

1. Równowaga reakcji jest silnie przesunięta w kierunku substratów. Mówimy wtedy o trwałości termodynamicznej czyli stabilności.
2. Szybkość reakcji jest bardzo mała. Mówimy wtedy o trwałości kinetycznej czyli bierności. Dla związków koordynacyjnych miarą stabilności są stałe trwałości i w zależności od ich wartości mówimy o kompleksach stabilnych i o kompleksach nietrwałych. Pod względem trwałości kinetycznej rozróżniamy kompleksy bierne, w których wymiana ligandów zachodzi wolno i kompleksy labilne, które wymieniają ligandy szybko. Przyjmuje się, że kompleksy labilne to takie, w których wymiana ligandów (w temperaturze 25°C, przy 0,1 M stężeniu reagentów) zachodzi krócej niż 1 min. Przykładami kompleksów labilnych są: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Ca}(\text{EDTA})]^{2-}$. Przykładami kompleksów biernych są $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ i inne kompleksy Cr^{3+} .

Trwałość kompleksów chelatowych

Kompleksy chelatowe wykazują się znacznie większą trwałością niż związki kompleksowe z ligandami prostymi nawet jeśli pojedyncze wiązania metal-ligand mają zbliżone właściwości. Wytłumaczyć to można bazując na termodynamice, która wiąże stałą trwałości ze standardową zmianą entalpii swobodnej ΔG° oraz posługując się przykładem wymiany ligandów.

$$-RT \ln K = \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$



ΔG° stanowi sumę dwóch członów - entalpowego i entropowego. Pierwszy zależy tylko od energii wiązań zrywanych i tworzonych. Jeśli zrywane i tworzone są takie same wiązania (te same atomy w ligandach prostych i chelatowych tworzą wiązania metal-ligand) można założyć, że entalpie obu reakcji są zbliżone. Różnice trwałości kompleksów muszą wynikać głównie z członu entropowego. W pierwszej reakcji całkowita liczba cząsteczek przed i po reakcji jest równa, co powoduje niewielką zmianę w stopniu uporządkowania układu. W drugiej reakcji 3 cząsteczki etylenodiaminy wypierają 6 cząsteczek wody. Liczba cząsteczek po reakcji jest więc wyraźnie większa niż przed reakcją, maleje stopień uporządkowania układu, a więc w czasie reakcji rośnie entropia. ΔS° jest wysoka i powoduje to wzrost trwałości kompleksu chelatowego. Efekt entropowy jest tym silniejszy, im więcej miejsc koordynacyjnych wokół atomu centralnego zajmie dana cząsteczka liganda chelatowego.

ZAGADNIENIA DO OPRACOWANIA

1. Typy ligandów (podziały, przykłady) i klasyfikacja związków kompleksowych według liczby koordynacyjnej
2. Nomenklatura związków kompleksowych (zasady, nazwy i wzory, przykłady)
3. Trwałość kinetyczna i termodynamiczna związków kompleksowych
4. Czynniki wpływające na trwałość związków kompleksowych
5. Chromatografia jonowymienna (wymieniacze jonowe, podział jonitów, zastosowanie)
6. Identyfikacja związków kompleksowych- spektroskopia UV-Vis

OPIS ĆWICZENIA**ZADANIE 1. Otrzymywanie wersenianu sodowo-miedziowego**

Równomolową ilość (w przeliczeniu na CuCl_2) wersenianu dwusodowego należy rozpuścić w 30 mL wody na gorąco, a następnie do roztworu dodać 3 g CuCl_2 (należy wykonać prawidłowe obliczenia w zależności od użycia soli bezwodnych lub uwodnionych). Po rozpuszczeniu roztwór ogrzać do wrzenia delikatnie mieszając (pod wyciągiem). Ogrzewać w temperaturze wrzenia bez przykrycia do momentu, aż pary wrzącego roztworu nie będą zawierać HCl (próba z papierkiem wskaźnikowym). Kontynuować ogrzewanie do uzyskania około 10 mL roztworu. Roztwór pozostawić do ochłodzenia. Gdy kryształy nie wytrącają się schłodzić roztwór w łaźni lodowej. Wytrącone ciemno-niebieskie kryształy odsączyć na lejku Büchnera i przemyć etanolem. Wysuszyć w strumieniu powietrza. Otrzymany preparat zważyć opisać i oddać prowadzącemu. Obliczyć wydajność reakcji w przeliczeniu na użyty CuCl_2 .

Powyższe ćwiczenie należy wykonywać pod wyciągiem!

ZADANIE 2. Otrzymywanie wersenianu sodowo-żelazowego

Równomolową ilość wersenianu dwusodowego (w przeliczeniu na FeSO_4) rozpuścić w 30 mL wody destylowanej na gorąco, a następnie dodać 3 g FeSO_4 (należy wykonać prawidłowe obliczenia w zależności od użycia soli bezwodnych lub uwodnionych). Roztwór lekko ogrzać i dodawać powoli H_2O_2 w celu utlenienia jonów Fe^{2+} do Fe^{3+} . (Należy obliczyć potrzebną do utlenienia ilość H_2O_2 , $C_p=30\%$, $d = 1,112\text{g/cm}^3$). Po zakończeniu reakcji roztwór ogrzać do wrzenia i kontynuować ogrzewanie do uzyskania objętości cieczy około 10 mL. Roztwór pozostawić do ochłodzenia. Gdy kryształy nie wytrącają się, należy roztwór schłodzić na łaźni lodowej. Wytrącone brązowe kryształy odsączyć na lejku Büchnera i przemyć etanolem. Wysuszyć w strumieniu powietrza. Otrzymany preparat zważyć, opisać i oddać prowadzącemu. Obliczyć wydajność reakcji w przeliczeniu na użyty FeSO_4 .

Powyższe ćwiczenie należy wykonywać pod wyciągiem!

ZADANIE 3. Otrzymywanie wersenianu sodowo-chromowego

Równomolową ilość wersenianu dwusodowego (w przeliczeniu na sól chromu) rozpuścić w 30 mL wody destylowanej na gorąco, a następnie dodać 3 g CrCl_3 (lub $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) (należy wykonać prawidłowe obliczenia w zależności od użycia soli bezwodnych lub uwodnionych). Po rozpuszczeniu roztwór ogrzać do wrzenia delikatnie mieszając (pod wyciągiem). Ogrzewać w temperaturze wrzenia bez przykrycia do momentu, aż pary wrzącego roztworu nie będą zawierać HCl (próba z papierkiem wskaźnikowym). Kontynuować ogrzewanie do uzyskania ok. 10 mL roztworu. Roztwór pozostawić do ochłodzenia. Gdy kryształy nie wytrącają się schłodzić roztwór na łaźni lodowej. Gdy mimo to kryształy nie wytrącają się z roztworu wodnego należy dodać 1-2 mL dioksanu (względnie Et_2O) i kontynuować krystalizację. Wytrącone fioletowe kryształy odsączyć na lejku Büchnera i przemyć etanolem. Wysuszyć w strumieniu powietrza. Otrzymany preparat zważyć opisać i oddać prowadzącemu. Obliczyć wydajność reakcji w przeliczeniu na użytą sól chromu(III).

Powyższe ćwiczenie należy wykonywać pod wyciągiem!

ZAGROŻENIA ZWIĄZANE Z WYKONYWANYM ĆWICZENIEM

Lp	Związek Chemiczny	Piktogramy
1.	Chlorek miedzi(II) (CuCl_2 lub $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	  
2.	Etanol (EtOH)	 
3.	Siarczan(VI) Żelaza(II) (FeSO_4 lub $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	
4.	Perhydrol (30% H_2O_2 , $d=1,112\text{g/cm}^3$)	 
5.	Wersenian dwusodowy ($\text{EDTAH}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	 
6.	Chlorek chromu(III) (CrCl_3 lub $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	  
7.	Kwas solny (HCl)	 
8.	1,4-dioksan	  
9.	Eter dietylowy (Et_2O)	 

Ćwiczenie opracowała:
Mgr Magdalena Grzelak

ĆWICZENIE II₅

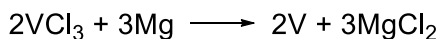
GRUPA 5 – WANADOWCE. ZWIĄZKI WANADU

WPROWADZENIE

Pierwiastek o liczbie atomowej równej 23, został odkryty dwukrotnie, pierwsze doniesienia pochodzą z 1801 roku, kiedy meksykański chemik A. M. del Rio badał rudy ołowiu i stwierdził, że zawierają one nieznaną metal o różnych barwach. Nazwał go początkowo „parchrom”, tzn. różnokolorowy, a następnie zmienił jego nazwę na „erytron”, czyli czerwony. Nie potrafił udowodnić swojego odkrycia, a nawet doszedł do wniosku, że ten nowy metal to znany już chrom. Dopiero 30 lat później (w 1831 roku) miały miejsce drugie „narodziny” wanadu. Tym razem jego odkrywcą okazał się szwedzki uczonec, Nils Sefström w czasie, kiedy w Szwecji zaczynała rozwijać się metalurgia. Okazało się, że metal wytopiony z rud żelaza pochodzących z jednych złóż jest kruchy, podczas gdy z innych jest plastyczny. Sefström udowodnił, że rudy te zawierały nowy pierwiastek i to ten, który w swoim czasie był odkryty przez del Rio, a omyłkowo wzięty za chrom. Nowy metal nazwano wanadem. Jego nazwa wywodzi się od skandynawskiej bogini piękna – Vanadis, co było związane z bogactwem i różnorodnością barw związków wanadu. Wanad jest pierwiastkiem dość powszechnie występującym w skorupie ziemskiej ~ 0,014%, co plasuje go na 21-szym miejscu wśród pierwiastków najliczniej występujących w przyrodzie, a na piątym miejscu wśród metali przejściowych. Główne źródła jego występowania to minerały patronit VS_4 ; karnotyt $K_2[UO_2]_2[VO_4]_2 \cdot 3H_2O$; wanadynit $Pb_5(VO_4)_3Cl$. Nie występuje w stanie rodzimym ze względu na dużą reaktywność i powinowactwo do tlenu. Związki wanadu występują w znacznych ilościach, np. w ropie naftowej (0,7-22 g/kg), w glebach zawartość tego metalu wynosi 10-360 mg/kg, w wodzie występuje on przeważnie w postaci kationu VO^{2+} lub anionu VO_4^{3-} (w zależności od pH). Wanad występuje powszechnie w tkankach roślin i zwierząt. Stężenie w roślinach odzwierciedla na ogół poziom tego pierwiastka w glebie. W organizmach ssaków prawie połowa wanadu kumulowana jest w kościach, a pozostałe ilości w wątrobie, nerkach, śledzionie, a także w mózgu. Wanad jest niezbędny do prawidłowego przebiegu procesów metabolicznych, zwłaszcza przemian lipidów (m.in. cholesterolu) czy fosfolipidów (niezbędnym do prawidłowego wzrostu i rozwoju zwierząt, a także i człowieka). Jego zawartość w organizmie człowieka wynosi około 0,11 mg na 70 kg masy ciała. Wanad wchodzi również w skład niektórych enzymów (np. nitrogenazach) występujących w mikroorganizmach, np. bakteriach czy sinicach.

Podstawowe wykorzystanie wanadu to jego dodatek do stali i w związku z tym tworzenie stopów, tzw. ferrowanadu. Jego obecność podwyższa ciągliwość oraz odporność na uderzenia stali. Nieznaczna domieszka wanadu sprawia, że stal jest drobnoziarnista, sprężysta i wytrzymała (dodatek 0,3% wanadu przesuwą granicę sprężystości z 76 ton na 1 cm² do 109 ton na 1 cm²). Taka stal jest bardziej odporna na uderzenie i zginanie oraz na ścieranie i rozciąganie, a to są cechy potrzebne do produkcji części samochodowych. Obecnie wanad znalazł zastosowanie do produkcji: silników, sprężyn zaworowych, resorów, itp. Sole tego pierwiastka – zielone, żółte, czerwone, czarne, złociste – znalazły szerokie zastosowanie w produkcji farb, w przemyśle szklarskim i ceramicznym. Należy również dodać, że wanad, a dokładniej tlenek wanadu(V), wykorzystywany jest jako katalizator przy wytwarzaniu kwasu siarkowego(VI). Konfiguracja elektronowa wanadu w stanie podstawowym: $[Ar]3d^34s^2$ sugeruje, że pierwiastek ten, w swoich związkach przyjmuje stopnie utlenienia od 0 do +5 a nawet w przypadku silnych ligandów o własnościach π -akceptorowych, takich jak CO może przyjmować nawet -1 st. utlenienia (np. $[V(CO)_6]^-$), przy czym najstabilniejsze są związki na +4 i +5 stopniu utlenienia.

Wanad rzadko otrzymuje się w stanie czystym; na ogół wytwarza się, tzw. ferrowanad, stop wanadu z żelazem (zawartość wanadu 35-95%). Wanad o wysokiej czystości otrzymywany jest metodą van Arkela i de Boera polegającą na rozkładzie jodku wanadu(III). Inną metodą to redukcja tlenku wanadu(V) lub chlorku wanadu(III) metalicznym wapniem lub magnezem, zgodnie z równaniem reakcji:



Wanad jest odporny na działanie rozcieńczonych kwasów: siarkowego(VI) i solnego, a także rozcieńczonych roztworów zasad. W temperaturze pokojowej natomiast może reagować ze stężonym kwasem siarkowym(VI) i azotowym(V), jak i fluorowodorowym, a także z roztworami stężonych zasad. Bezpośrednia reakcja wanadu z halogenami prowadzi do otrzymania odpowiednio VF_5 , VCl_4 , VBr_3 . VF_5 jest jedynym halogenkiem na +5 stopniu utlenienia. Znane są wszystkie halogenki wanadu(II), (III) i (IV). Halogenki charakteryzują się różnorodnymi barwami. Na +5 stopniu utlenienia wanad tworzy także tlenohalogenki o wzorach VOX_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$), VO_2F i VO_2Cl . Znane są również tlenohalogenki wanadu(IV).

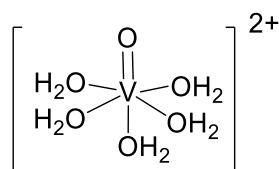
Związki kompleksowe wanadu najczęściej charakteryzują się geometrią oktaedryczną, choć znane są kompleksy o liczbach koordynacyjnych od 4 do - 8. Przykłady przedstawiono w poniższej tabeli:

Przykład związku kompleksowego wanadu	Stopień utlenienia wanadu	LK	Geometria kompleksu
$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$	-1	6	oktaedryczna
$[\text{V}(\text{CO})_6]$	0	6	oktaedryczna
$[\text{V}(\text{bpy})_3]^+$	1	6	oktaedryczna
$[\text{V}(\text{CN})_6]^{2-}$	2	6	oktaedryczna
$[\text{VCl}_4]^-$	3	4	tetraedryczna
VCl_4	4	4	tetraedryczna
$[\text{VOCl}_2(\text{NMe}_3)_2]$		5	bipiramida trygonalna
$[\text{VO}(\text{acac})_2]$		5	piramida kwadratowa
$[\text{VCl}_4(\text{bpy})]$		6	oktaedryczna
$[\text{VOCl}_3]$		4	tetraedryczna
VCl_5	5	5	bipiramida trygonalna
$[\text{VOF}_4]^-$		5	piramida kwadratowa
$[\text{VF}_6]^-$		6	oktaedryczna
$[\text{V}(\text{O}_2)_4]^{3-}$		8	dodekaedryczna

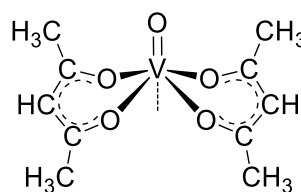
Wanad tworzy tlenki na kilku stopniach utlenienia. Zmieniają one swój charakter chemiczny wraz ze zmianą stopnia utlenienia. Tlenek wanadu(V) ma charakter kwasowy, tlenek wanadu(IV) jest amfoteryczny, natomiast tlenki wanadu(III) i (II) wykazują typowe właściwości zasadowe. W roztworach wodnych, w zależności od pH, w wyniku reakcji polimeryzacji, hydrolizy i protonowania otrzymuje się różne jony okswanadowe. Połączeń wanadu z tlenem jest bardzo dużo, należą do nich również tzw. polikwasy o ogólnym wzorze $\text{V}_n\text{O}_{24-n}$, gdzie $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$. Wymienione w poniższej tabeli tlenki wanadu różnią się zarówno barwą, jak i strukturą.

Tlenek Wanadu	Barwa	Charakter tlenku	Struktura
VO	czarna	Zasadowy	chlorku sodu (NaCl)
V_2O_3	czarna	Zasadowy	korundu (Al_2O_3)
VO_2	ciemnoniebieska	Amfoteryczny	rutylu (TiO_2)
V_2O_5	pomarańczowa do ciemnobrązowej	Kwasowy	zdeformowanego rutylu (TiO_2)

Chemia wanadu(IV) zdominowana jest przez połączenia z tlenem, przy czym najbardziej poznane jest grupa VO^{2+} , znana jako jon wanadylowy. Otrzymuje się go przez łagodną redukcję jonu VO^+ lub przez utlenienie powietrzem roztworów V^{3+} . Wiele ze związków zawierających jon wanadylowy ma zabarwienie od zielonego po niebieski i tworzy kompleksy m.in. z ligandami fluorkowymi i chlorkowymi oraz donorującymi poprzez atom tlenu lub azotu – są to zwykle kompleksy kationowe, anionowe oraz obojętne. Najczęściej związki te mają liczbę koordynacyjną (LK) 5 i zwykle przyjmują geometrię bipiramidy trygonalnej lub piramidy tetragonalnej. Wanad(IV) tworzy w roztworach wodnych jony wanadylowe: $[\text{VO}]^{2+}$, a w wodzie nie występują jony $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ ale jako jon wanadylowy w postaci (a). Spowodowane jest to m. in. wysoką wartością IV energii jonizacji.



(a)



(b)

Ze względu na długość wiązania VO ($1,56\text{\AA}$ – $1,59\text{\AA}$), można traktować je jako wielokrotne. Kompleksy, w których występuje ugrupowanie VO^{2+} , najczęściej posiadają strukturę piramidy kwadratowej z atomem tlenu zajmującym pozycję aksjalną. Energia wiązania $\text{V}=\text{O}$ jest bardzo wysoka. (Ugrupowanie to charakteryzuje się silnym pasmem absorpcji występującym w przedziale $950\text{--}1035\text{ cm}^{-1}$ w widmie IR). Budowę acetyloacetonianu wanadylu przedstawiono na rys. (b). Wszystkie kompleksy pięciokoordynacyjne bardzo łatwo przyłączają szósty ligand, przechodząc w związki o geometrii oktaedrycznej.

TOKSYCZNOŚĆ

Związki wanadu wywołują uszkodzenia układu nerwowego, oddechowego i pokarmowego. Dobrze rozpuszczalne w wodzie sole wanadu wchłaniają się z przewodu pokarmowego, zaś tlenek wanadu(V) dobrze wchłania się przez układ oddechowy. Stężenie ok. $0,05\text{ mg/m}^3$ powoduje wyraźne objawy zatrucia: bóle i zawroty głowy, błądliwość skóry, podrażnienie spojówek, błon śluzowych nosa i gardła, ostry kaszel, krwotok z nosa, zmęczenie, czy tzw. zielono-czarny język (zespół objawów znany pod nazwą „wanadyzmu”).

ZAGADNIENIA DO OPRACOWANIA

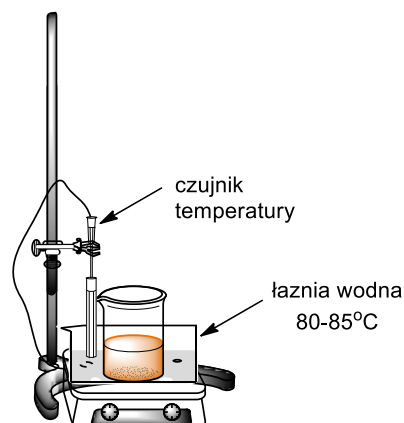
1. Stopień utlenienia a układ okresowy (definicja, reguły obliczeń, wartości)
2. Ogólna charakterystyka pierwiastków przejściowych (własności katalityczne, reaktywność, różne stopnie utlenienia)
3. Związki wanadu na różnych stopniach utlenienia – kompleksy i struktury
4. Związki wanadowców z tlenem, w szczególności charakterystyka jonu wanadylowego
5. Związki wanadu z fluorowcami, azotem, węglem i wodorem

OPIS ĆWICZENIA

ZADANIE 1. Otrzymywanie diacetyloacetonianu wanadylu $[\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$

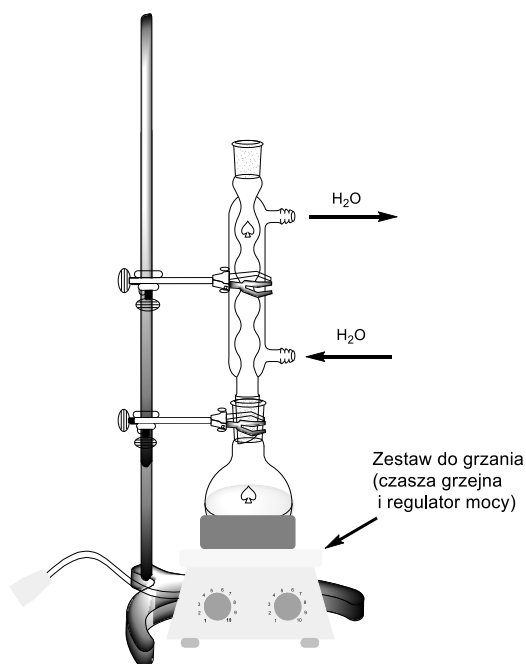
Do 2,5 g tlenku wanadu(V) umieszczonego w 100 mL zlewce dodać 6 mL wody destylowanej, 4,5 mL 96% kwasu siarkowego i 20 mL etanolu. Mieszaninę umieścić na mieszadle magnetycznym (mieszanie), które ma funkcję grzania i ogrzewać w łaźni wodnej, w delikatnym wrzeniu (temp. wody w łaźni ok. $80\text{--}85^\circ\text{C}$ – kontrola czujnikiem temperaturowym mieszadła) (Rys. 1). Gdy reakcja rozpocznie się początkowo zawiesina pomarańczowego V_2O_5 ściemnieje, przybierze barwę jasno-zieloną, a następnie ciemnoniebieską.

Redukcja roztworu tlenku wanadu(V) do siarczanu(VI) wanadylu powinna zakończyć się w ciągu 30 min. Po zakończeniu reakcji, do roztworu dodać 10 mL H_2O . Roztwór przesączyć i przesącz umieścić w 100 mL zlewce. Dodać 6,5 mL acetyloacetonu i zneutralizować mieszaninę przez powolne dodawanie porcjami (mieszając) roztworu otrzymanego przez rozpuszczenie 10 g bezwodnego węglanu sodu w 60 mL wody destylowanej. Należy unikać nadmiernego ochłodzenia roztworu. Wytrącony produkt przesączyć na lejku Büchnera, przemyć eterem dietylowym i suszyć na powietrzu. Preparat zważyć, obliczyć wydajność reakcji w przeliczeniu na użyty V_2O_5



Rys.1. Schemat układu reakcyjnego z łaźnią wodną i mieszadłem z regulacją temperatury

ZADANIE 2. Otrzymywanie diacetyloacetoniano(pirydyna)wanadyli $[\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{py})]$



Rys. 2. Schemat układu reakcyjnego do ogrzewania pod chłodnicą zwrotną

Umieścić 1 g surowego $\text{VO}(\text{acac})_2$ w kolbie okrągłodennej na 100 mL i dodać 15 mL pirydyny. Ogrzewać pod chłodnicą zwrotną przy delikatnym wrzeniu przez 2 h (rysunek 2). Następnie ochłodzić i dodać 75-100 mL eteru dietylowego. Przenieść do zlewki i chłodzić dalej w łaźni lodowej, pocierając co jakiś czas bagietką o dno zlewki. Wytrącony produkt przesączyć na lejku Büchnera, przemyć eterem dietylowym i suszyć na powietrzu. Preparat zważyć, obliczyć wydajność reakcji w przeliczeniu na użyty $\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$. Jaka jest struktura otrzymanego kompleksu?

Powyższe ćwiczenie należy wykonywać pod wyciągiem!

ZAGROŻENIA ZWIĄZANE Z WYKONYWANYM ĆWICZENIEM

Lp	Związek Chemiczny	Piktogramy
1.	Tlenek wanadu(V) (V ₂ O ₅)	   
2.	Kwas siarkowy(VI) (H ₂ SO ₄)	
3.	Etanol (EtOH)	 
4.	Eter dietylowy (Et ₂ O)	 
5.	Acetyloaceton (C ₅ H ₈ O ₂)	 
6.	Węglan sodu (Na ₂ CO ₃)	
7.	Pirydyna (C ₅ H ₅ N)	 

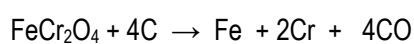
Ćwiczenie opracowała:
Dr Beata Dudziec

ĆWICZENIE II₆

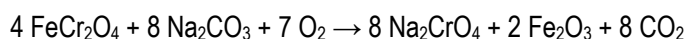
GRUPA 6 – CHROMOWCE. ZWIĄZKI CHROMU

WPROWADZENIE

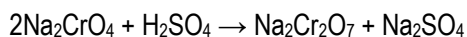
W szóstej grupie układu okresowego znajdują się trzy pierwiastki występujące w przyrodzie, mianowicie chrom, molibden i wolfram. Pomimo wielu podobieństw właściwości chemicznych wynikających z przynależności do tej samej grupy, cięższe pierwiastki, tj. molibden i wolfram, dość wyraźnie różnią się od chromu. Natomiast, znajdujący się w piątym okresie molibden, a wolfram szóstym układu okresowego, z uwagi na zbliżone rozmiary atomów/jonów, wynikające ze zjawiska nazywanego **kontrakcją lantanowców**, obserwowanego między innymi dla pierwiastków szóstego okresu, wykazują zbliżone własności fizyczne i chemiczne dla analogicznych związków. Nazwę Chrom, pierwiastek ten zawdzięcza różnorodności barw obserwowanych dla jego związków w zależności od stopnia utlenienia (w języku greckim *chroma*, znaczy barwa). W przyrodzie pierwiastek ten występuje głównie w postaci minerału chromitu (FeCr_2O_4), czyli mieszanego tlenku o strukturze spinelu ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$), a także rzadko spotykanego krokoitu – PbCrO_4 . Chromit jest najważniejszą rudą, z której pozyskiwany jest zarówno żelazochrom, jak również metaliczny chrom. Proces prowadzący do uzyskania stopu żelaza z chromem (cennego dodatku do stali wysokogatunkowych), polega na bezpośredniej redukcji chromitu węglem w piecu elektrycznym:



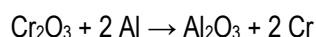
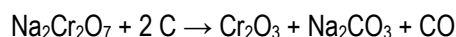
Jednakże w celu uzyskania metalicznego chromu, proces wymaga przeprowadzenia szeregu następujących po sobie procesów. W pierwszym etapie następuje oddzielenie chromu od żelaza znajdującego się w rudzie, podczas którego chrom(III) utlenia się do rozpuszczalnych chromianów(VI) sodu, natomiast żelazo tworzy nierozpuszczalny Fe_2O_3 zgodnie z poniższym równaniem:



W kolejnym etapie chromian wymywany jest wodą i przekształcany w mniej rozpuszczalny dichromian za pomocą kwasu siarkowego(VI). Wytrącony związek chromu(VI) przez sączenie oddzielany jest od roztworu macierzystego.

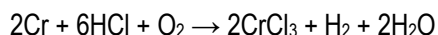
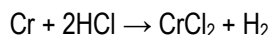


Wysuszony $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ poddawany jest redukcji węglem do tlenku chromu(III) Cr_2O_3 , który w końcowym etapie przekształcany jest w metaliczny chrom metodą aluminotermiczną (termitową):

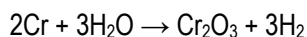


Właściwości najważniejszych związków chromu.

Chrom to srebrzystoszary metal (który w świetle ma błękitny połysk), mimo że ma ujemny potencjał elektrochemiczny, nie ulega korozji, dzięki obecności na jego powierzchni ochronnej warstwy tlenku - pasywacja. W reakcji z kwasem solnym i rozcieńczonym siarkowym(VI) tworzy – obok wydzielonego wodoru – związki na II stopniu utlenienia (warunki beztlenowe) lub III stopniu utlenienia (warunki tlenowe):

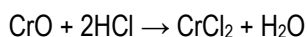


Chrom pod wpływem stężonego kwasu azotowego(V) i siarkowego(VI) oraz wody królewskiej ulega pasywacji. W temperaturze czerwonego żaru chrom reaguje z parą wodną.

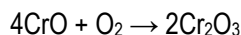


Związki chromu(II):

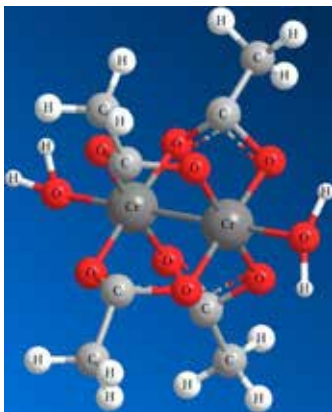
Halogenki Cr(II) CrX_2 można otrzymać w reakcji redukcji CrX_3 za pomocą H_2 w temp. 500°C albo w wyniku reakcji Cr z HX ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) lub I_2 w temp. 600°C . Związki Cr(II) nie są trwałe i łatwo ulegają utlenieniu do związków Cr(III). Tlenek chromu(II) – substancja o barwie czarnej – reaguje z kwasami, np.:



Tlenek ten po ogrzaniu w obecności tlenu rozżarza się, przechodząc w tlenek chromu(III):



Związki koordynacyjne Cr(II) mają charakterystyczną liczbę koordynacyjną 6. Ale ze względu na konfigurację elektronową jonu Cr^{2+} : $[\text{Ar}]3d^4$, w słabym polu ligandów mają niesymetrycznie obsadzony poziom e_g co skutkuje, zgodnie z efektem Jahn-Teller'a deformacją geometryczną i wydłużeniem wiązania dwu ligandów z atomem Cr (z pozycji aksjalnych) w porównaniu z pozostałymi czterema ligandami w płaszczyźnie. CrCl_2 rozpuszczony w wodzie tworzy niebieski roztwór $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, jeden z najsilniejszych reduktorów wodnych.



Rys. 1. Wizualizacja wzoru strukturalnego octanu chromu(II) (nie zaznaczono realnego typu wiązania Cr-Cr)

Z uwagi na fakt, że w wodnych roztworach sole chromu(II) bardzo łatwo ulegają utlenieniu tlenem z powietrza, dlatego też wszystkie operacje z tego typu preparatami należy prowadzić w bez dostępu powietrza, np. w ochronnej atmosferze azotu lub zabezpieczając roztwory wodne warstwą cieczy nie mieszającej się z wodą. Większość stałych soli chromu(II), zwłaszcza wilgotnych, także łatwo utlenia w kontakcie z powietrzem. Jednym z nielicznych wyjątków jest dokładnie wysuszony $\text{CrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, który w atmosferze powietrza o określonej wilgotności (najkorzystniej nad rozpylającym się $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) może być przechowywany przez wiele lat. Jednak wzór sumaryczny $\text{CrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nie oddaje rzeczywistego ułożenia ligandów w wewnętrznej sferze koordynacyjnej tego kompleksu. W rzeczywistości jest to związek koordynacyjny o wzorze: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ze względu na fakt, że jon Cr^{2+} ma cztery niesparowane elektrony, sole chromu(II) wykazują więc bardzo silne właściwości paramagnetyczne.

Istnieje jednak grupa związków koordynacyjnych Cr(II), z ligandami karboksylowymi, wyróżniających się czerwoną barwą, która jest diamagnetyczna. Związki te, np. octan, występują jako kompleksy dwurdzeniowe, w których każda grupa karboksylowa liganda octanowego koordynuje do obu atomów chromu; $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cr}(\mu\text{-OOCR})_4\text{Cr}(\text{OH}_2)]$. Tego typu kompleksy charakteryzują się obecnością wielokrotnego wiązanie utworzonego między dwoma atomami metalu w wyniku sparowania elektronów d (wiązanie δ) i w konsekwencji właściwościami diamagnetycznymi.

Chrom(II) w przeciwieństwie do chromu(III), przeważnie tworzy kompleksy labilne (co związane jest z jego konfiguracją elektronową). Dlatego też najprostszy sposób otrzymywania kompleksów chromu(III) polega na

utlenianiu szybko powstających kompleksów chromu(II). Jeżeli utlenia się powietrzem amoniakalny roztwór soli chromu(II), to produktem reakcji jest dwurdzeniowy związek koordynacyjny $[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}(\mu\text{-OH})\text{Cr}((\text{NH}_3)_5)\text{Cl}_5]$. Kompleks ten w kwaśnym roztworze zawierającym duże stężenie jonów Cl^- ulega przekształceniu w monordzeniowy związek $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ w wyniku zastąpienia mostkowych ligandów hydroksylowych anionami chlorkowi. Jon pentaaminachlorochromu(III) w temp. około 90°C ulega hydrolizie do jonu akwapentaaminachromu(III). Reakcja ta jest odwracalna, a więc należy ją prowadzić w środowisku rozcieńczonego kwasu azotowego, który nie wykazuje właściwości kompleksujących względem kationów chromowych.

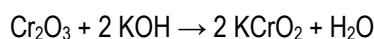
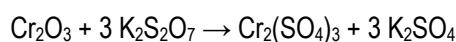
Związki chromu(III):

Jest to najtrwalszy stopień utlenienia chromu. Jony kompleksowe Cr(III) uzyskują liczbę koordynacyjną 6, a konfiguracja elektronowa kationu Cr^{3+} sprzyja niezdeformowanej geometrii oktaedrycznej, jednocześnie związki te wykazują właściwości paramagnetyczne podobnie, jak sole chromu(II). Jak już wspomniano wcześniej, różnorodne związki Cr(III) charakteryzuje intensywne zabarwienie.

Tlenek chromu(III) Cr_2O_3 stanowi jeden z trzech podstawowych tlenków, obok tlenku chromu(II) CrO i tlenku chromu(VI) CrO_3 . Ich charakter chemiczny zmienia się wraz ze zmianą stopnia utlenienia chromu:

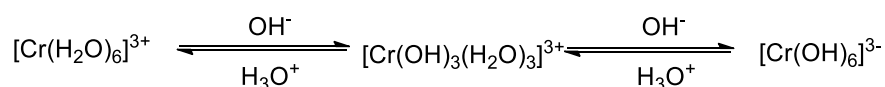
- CrO – charakter zasadowy
- Cr_2O_3 – charakter amfoteryczny
- CrO_3 – charakter kwasowy

Tlenek chromu(III) jest ciemnozielonym ciałem stałym, trudno rozpuszczalnym w wodzie, kwasach i roztworach zasad. Jego właściwości amfoteryczne, charakterystyczne dla chromu(III) ujawniają się dopiero w wysokiej temperaturze podczas stopienia z substancjami o charakterze kwasowym lub zasadowym:



Produktem ostatniej reakcji jest chromian(III) potasu.

Uwodniony tlenek chromu(III) (zwany potocznie wodorotlenkiem), czyli $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ można otrzymać alkaliczując roztwory zawierające kationy heksaakwachromu(III). Tlenek ten ma właściwości amfoteryczne i roztwarza się w nadmiarze zasad dając odpowiednie heksahydroksochromiany(III). Uproszczony i wyidealizowany przebieg odpowiednich reakcji przedstawia poniższy schemat:



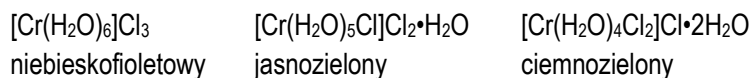
W rzeczywistości proces ten składa się z licznych etapów pośrednich, których produktami są często polimeryczne połączenia koordynacyjne o skomplikowanej budowie.

Mieszane tlenki chromu(III) i jonów metali(II) tworzą skomplikowane struktury zwane spinelami o skróconym wzorze $\text{M}^{2+}\text{Cr}^{3+}_2\text{O}_4$, którego przykładem jest chromit (FeCr_2O_4), w których jony M^{2+} i Cr^{3+} są ułożone odpowiednio w lukach tetraedrycznych i oktaedrycznych regularnej sieci krystalicznej.

Znanych jest wiele związków koordynacyjnych Cr(III), np.:

- kompleksy aminowe
- tiocyjaninowe
- szeregi halogenków heksaakwachromu(III), który jest składnikiem wielu krystalicznych hydratów, np. $\text{CrX}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, gdzie $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$
- popularne aluny, czyli $\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$).

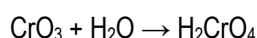
W przypadku halogenków hexaakwachromu(III), zależenie od warunków prowadzenia reakcji (pH, temperatura oraz stężenie), zmienia się skład ich kompleksowych kationów, czemu towarzyszy zmiana barwy z fioletowego na zieloną (izomeria hydratacyjna), np.



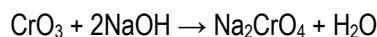
Związki chromu(VI)

Najwyższym możliwym do przyjęcia stopniem utlenienia, wynikającym z liczby elektronów walencyjnych, jest VI (konfiguracja elektronowa d^0). W przypadku związków chromu(VI) charakteryzują się one silnymi właściwościami utleniającymi. Dla Mo i W jest to najtrwalszy i najbardziej charakterystyczny stopień utlenienia.

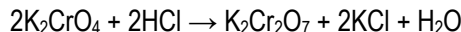
Tlenek chromu(VI) – pomarańczowo-czerwona substancja o kowalencyjnym charakterze wiązań Cr-O oraz właściwościach kwasowych, reaguje z wodą, tworząc silny, istniejący tylko w roztworze kwas chromowy(VI):



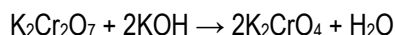
Zakwaszenie tego roztworu powoduje utworzenie szeregu kwasów polichromowych(VI), z których najważniejszy to kwas dichromowy(VI) $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, również istniejący tylko w roztworze wodnym. Sole najważniejszych kwasów chromowych to odpowiednio: chromiany(VI) – barwa żółta – i dichromiany(VI) – barwa pomarańczowa, które można otrzymać w następujących reakcjach:



Chromian(VI) w środowisku kwaśnym jest związkiem nietrwałym i przekształca się w pomarańczowy dichromian(VI):



Dichromian(VI) w środowisku zasadowym jest związkiem nietrwałym i przekształca się w żółty chromian(VI):



Chromiany(VI) i dichromiany(VI) posiadają silne właściwości utleniające, np.:



CrO_3 ulega reakcji z stężonymi kwasami, m.in. HCl czy H_2SO_4 tworząc tlenohalogenki, odpowiednio chlorek chromylu - CrO_2Cl_2 , czy siarczan(VI) chromylu - CrO_2SO_4 . Analogiczne związki chromu(VI) można uzyskać działając odpowiednimi stężonymi kwasami na dichromiany(VI).

Polikwasy

Wszystkie tlenki rozpuszczają się w zasadach tworząc odpowiednio chromiany(VI), molibdeniany(VI) i wolframiany(VI) zawierające tetraedryczne aniony typu MO_4^{2-} . Sole tych anionów z kationami litowców a także amonu są rozpuszczalne w wodzie. Podczas zakwaszania roztworów zawierających tetraoksoaniony chromowców następuje ich polikondensacja z utworzeniem różnorodnego typu polianionów. W zależności od tego czy w roztworze obecne są tetraoksoaniony tylko jednego metalu czy dwu lub więcej oraz pH, powstają odpowiednio:

- izopolikwasy, w których wszystkie skondensowane ze sobą tetraoksoaniony są tego samego typu, np. $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$, $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$, $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$,

- heteropolikwasy, w których kondensują ze sobą tetraoksoaniony dwóch lub kilku różnych typów np. grupy molibdenianowe lub wolframianowe, m.in. z grupami fosforanowymi lub krzemianowymi, np. $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$.

Znaczenie

Chrom, ze względu na swoje antykorozyjne właściwości, jest dość powszechnie stosowany do wytwarzania metalicznej powłoki ochronnej na elementach stalowych, poprawiając zarówno ich walory estetyczne jak również chroniąc je przed korozją wywołowaną przez zewnętrzne czynniki atmosferyczne. Jednakże warstwa ta spełnia swoje zadanie pod warunkiem, że jest całkowicie szczelna. W przypadku nieciągłości powłoki chromowej utworzone zostaje ogniwo korozyjne, gdzie stal pełni rolę utleniającej się anody.

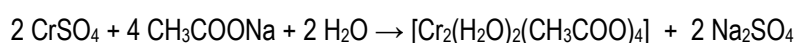
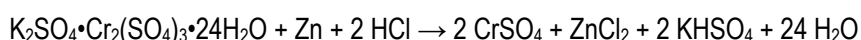
Chrom jest także składnikiem stali szlachetnych (nierdzewnych, chromowych) oraz stopów to produkcji narzędzi skrawających. Przy zawartości chromu do 12% stal taka ma właściwości antykorozyjne, podwyższa jej twardość, ale i także żaroodporność. Stal taka jest stosowana m.in. w armaturze łazienkowej lub w samochodach (cylindry silników spalinowych), ale także w produkcji samolotów oraz pojazdów wojskowych. Związki chromu znajdują również inne zastosowania, mianowicie są one wykorzystywane w produkcji pigmentów nieorganicznych, np. czerwień chromowa (zasadowy chromian ołowiu, $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) czy zieleń chromowa to tlenek chromu(III). Chrom ma też istotne znaczenie biologiczne, będąc składnikiem wielu enzymów i mikroelementem koniecznym do prawidłowego funkcjonowania organizmu człowieka. Niedobór tego pierwiastka (na III stopniu utlenienia) może mieć wpływ na rozwój cukrzycy u dorosłych oraz chorób układu krążenia. Chrom(VI) jest szkodliwy dla zdrowia człowieka.

ZAGADNIENIA DO OPRACOWANIA

- Teoria pola krystalicznego (kompleksy niskospinowe i wysokospinowe, szereg spektrochemiczny ligandów)
- Kompleksy oktaedryczne wg teorii pola ligandów (energia rozszczepienia i stabilizacji)
- Związki i kompleksy chromu na różnych stopniach utlenienia
- Równowagi w roztworach kompleksów

OPIS ĆWICZENIA

ZADANIE 1. Preparatyka octanu chromu(II) $[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$



7,5 g siarczanu chromu(III) i potasu ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$) rozpuścić w 30 ml rozcieńczonego HCl (1 cz. HCl + 1 cz. wody) i umieścić w kolbie stożkowej o poj. 300 ml. Dodać toluenu aż do utworzenia warstwy grubości ok. 0,5 cm i wsypać do roztworu 100g granulowanego cynku, uprzednio aktywowanego poprzez przemycie roztworem HCl. Po całkowitym zredukowaniu chromu (około 15 min, roztwór staje się niebieski) roztwór soli chromu(II) zdekantować do wysokiej zlewki poj. 250 ml, przykrywając kolbę szkiełkiem zegarkowym, a cynk przemyć wodą i pozostawić do ponownego użytku. Zlewkę z roztworem umieścić na mieszkadle magnetycznym i powoli mieszając dodać roztwór 25 g CH_3COONa w 25 ml wody. Wytrącony czerwony osad octanu chromu(II) odsączyć na lejku ze spiekim szklanym w atmosferze gazu obojętnego (azot). Osad przemyć 3 razy (porcjami ok. 15 ml) zimną wodą, alkoholem etylowym, eterem dietylowym i raz eterem dietylowym bezwodnym. Należy dobrze wysuszyć otrzymany kompleks w strumieniu azotu. Suchy octan chromu(II) jest dość trwały na powietrzu (nie utlenia się w ciągu kilku godzin).

Ze względu na powyższe, ćwiczenie nr 1 zaleca się wykonywać od wyciągiem.

ZADANIE 2. Preparatyka siarczanu chromu(II) $[\text{CrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$

Około 0,3-0,5 g octanu chromu(II) pozostawić w fiolce w celu oznaczenia podatności magnetycznej, a resztę odważyć z dokładnością do 0,1 g, umieścić w kolbie stożkowej lub zlewce o poj. 100 ml, zwilżyć wodą i nalać na wierzch warstwę toluenu grubości ok. 0,5 cm. Następnie dodawać roztwór kwasu siarkowego (1 cz. kwasu stęż. + 10 cz. wody), mieszając ostrożnie, aż do przeprowadzenia czerwonego osadu w niebieski siarczan chromu(II). Należy unikać nadmiaru kwasu (potrzeba ok. 5 ml roztworu na każdy gram octanu). Do uzyskanej mieszaniny dodać alkohol etylowy w objętości równej objętości warstwy wodnej. Jeśli po dodaniu alkoholu nie nastąpiła krystalizacja produktu należy całość ochłodzić w wodzie lub lodzie. Wydzielone niebieskie kryształy odsączyć na lejku ze spiekim szklanym w atmosferze gazu obojętnego, przemyć 3 razy alkoholem etylowym, eterem dietylowym i raz eterem dietylowym bezwodnym. Należy dobrze wysuszyć otrzymany osad w strumieniu azotu. Kryształy $\text{CrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ przechowywać w eksykatorze.

Identyfikacja

W celu identyfikacji obu powyższych preparatów wykonać pomiar podatności magnetycznej

$[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ - diamagnetyk

$\text{CrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – paramagnetyk

ZADANIE 3. Preparatyka chlorku pentaaminachlorochromu(III) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

W płuczce o poj. 200-300 ml umieścić 20 g sproszkowanego NH_4Cl i 40 ml stęż. amoniaku. Zawartość płuczki dokładnie mieszać wstrząsając, aż do rozpuszczenia możliwie dużej ilości NH_4Cl . Następnie wsypać do roztworu 2 g stałego $\text{CrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i płuczkę zamknąć korkiem z dwiema rurkami - jedną sięgającą prawie do dna płuczki i zakończoną płytką ze spiekane szkła, a drugą krótką służącą do podłączenia pompy wodnej. Włączyć pompę wodną i przepuszczać przez roztwór silny strumień powietrza, aż do całkowitego rozpuszczenia i utlenienia siarczanu chromu(III) (ok. 0,5 godz.). Czerwony roztwór i zawiesinę zawierające dwurdzeniowy kompleks $[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}-\text{OH}-\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_5$ przenieść do kolby stożkowej poj. 500 ml i pod wyciągiem dodać powoli 80 ml stęż. HCl . Całość ogrzewać mieszając na wrzącej łaźni wodnej przez ok. 20 min. W czasie ogrzewania dodawać porcjami (po ok. 20 ml) gorącą wodę (destylowaną) w ilości niezbędnej do rozpuszczenia białego osadu NH_4Cl . Następnie pozostawić mieszaninę do samorzutnego ostygnięcia poniżej 50°C . Zdekantować roztwór znad czerwonego osadu, dodać do osadu wody w ilości równej w przybliżeniu objętości pozostałej zawiesiny i przesączyć przez sączek szklany. Osad przemyć rozc. kwasem solnym (1 cz. stęż. kwasu + 1 cz. wody), następnie alkoholem, na końcu acetonem. Wysuszyć osad na sączku w strumieniu powietrza.

ZADANIE 4. Preparatyka azotanu(V) akwapentaaminachromu(III) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_3$

Ogrzać do wrzenia mieszaninę 100 ml wody i 1 ml stęż. HNO_3 . W kolbie stożkowej o poj. 100 ml umieścić 1 g $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, wlać 15 ml gorącego roztworu kwasu azotowego i ciągle wstrząsając ogrzewać kolbkę prawie do wrzenia (nie wolno dopuścić do gotowania roztworu), aż uzyska się klarowny, czerwony roztwór. Wtedy natychmiast przerwać ogrzewanie i pozostawić kolbkę w temperaturze pokojowej. Powtórzyć powyższą operację biorąc nową porcję 1 g kompleksu i 15 ml kwasu. Połączone roztwory ogrzewać w kolbce bardzo ostrożnie w temperaturze ok. 90°C jednocześnie wstrząsając, aż wytrącony osad całkowicie się rozpuści. Kolbkę z zawartością schłodzić w zimnej wodzie jednocześnie silnie wstrząsając i odsączyć nieprzereagowany chlorek pentaaminachlorochromu(III). Do przesączu dodać 20 ml stęż. HNO_3 , ochłodzić w łaźni lodowej, dodać 70 ml alkoholu i pozostawić w lodzie do krystalizacji. Odsączyć kryształy azotanu akwapentaaminachromu(III) na sączku piankowym, przemyć alkoholem do usunięcia kwasu, następnie acetonem i wysuszyć na sączku w strumieniu powietrza.

Identyfikacja W celu identyfikacji kompleksów otrzymanych w ramach zadania 3 i 4 wykonać rejestrację widma UV-VIS (0,1 - 0,2 g kompleksu rozpuścić w 10 mL wody zakwaszonej kroplą 1 N HNO₃ i zmierzyć widmo w kuwecie grubości 1 cm).

ZAGROŻENIA ZWIĄZANE Z WYKONYWANYM ĆWICZENIEM

Lp	Związek chemiczny	Piktogramy
1.	Siarczanu chromu(III) potasu (KCr(SO ₄) ₂ •12H ₂ O)	
2.	Kwas solny (HCl)	
3.	Toluen (C ₇ H ₈)	
4.	Cynk (Zn)	
5.	Octan sodu (CH ₃ COONa•3H ₂ O)	
6.	Etanol (EtOH)	
7.	Eter dietylowy (Et ₂ O)	
8.	Kwas siarkowy(VI) (H ₂ SO ₄)	
9.	Chlorek amonu (NH ₄ Cl)	
10.	Woda amoniakalna (NH ₃ •H ₂ O)	
11.	Aceton (C ₃ H ₆ O)	
12.	Kwas azotowy(V) (HNO ₃)	

Ćwiczenie opracował:

Dr hab. Ireneusz Kownacki, Dr Karol Szubert

ĆWICZENIE II₇

GRUPA 7 – MANGANOWCE. ZWIĄZKI MANGANU

WPROWADZENIE

Manganowce, mangan, technet i ren, znajdują się w 7 grupie układu okresowego. Mangan, stanowiąc średnio 0,095% skorupy ziemskiej, jest drugim, po żelazie, najbardziej rozpowszechnionym na Ziemi metalem przejściowym i typowym przedstawicielem pierwiastków pierwszego szeregu bloku *d*. Ren jest jednym z najrzadszych pierwiastków, natomiast technet w ogóle nie występuje w przyrodzie. Mangan właściwościami chemicznymi przypomina żelazo, jest jednak od niego twardszy i bardziej kruchy. Wynika to z niestandardowej budowy sieci krystalicznej, w której jego atomy tworzą strukturę regularną i zajmują w komórce elementarnej aż cztery różne pozycje. Z tego też powodu największe ilości manganu zużywa się jako dodatek do stali stopowych, poprawiający ich twardość i odporność na ścieranie.

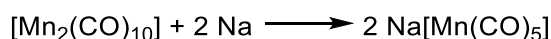
Tabela 1. Wybrane przykłady związków manganu na różnych dodatnich stopniach utlenienia

Stopień utlenienia	Konfiguracja	LK	Geometria	Przykład związku
II	d ⁵	2	Liniowa	[Mn{C(SiMe ₃) ₃ } ₂]
		3	Płaski trójkąt	[Mn{N(SiMe ₃) ₂ } ₃] ⁻
		4	Tetraedr	[MnCl₄]²⁻
		4	Kwadrat	[Mn(H ₂ O) ₄][SO ₄ ·H ₂ O] ^{**}
		5	Bibiramida trygonalna	[Mn(trenMe ₆)Br]Br *
		6	Oktaedr	[Mn(H₂O)₆]²⁺
		6	Zniekształcony oktaedr	[Mn(bpy) ₃] ²⁺
		7	Znieksz. bip. pentagonalna	[Mn(NO ₃) ₂ (dmu) ₂]
		8	Dodekaedr	[Mn(NO ₃) ₂ (N ₄ -donorowa zasada Schiffa)]
III	d ⁴	3	Płaski trójkąt	[Mn{N(SiMe ₃) ₂ } ₃]
		4	Kwadrat	[Mn(S ₂ C ₆ H ₃ Me) ₂] ⁻
		5	Piramida kwadratowa	[Mn(bpyH ₂)Cl ₃]Cl ₂
		5	Bipiramida trygonalna	[MnI ₃ (PMe ₃) ₂]
		6	Oktaedr	[Mn(acac)₃]
		6	Znieksz. oktaedr	[Mn(tpy)F ₃]
IV	d ³	4	Tetraedr	Mn(nb) ₄
		6	Oktaedr	MnO₂^{**}, [MnCl₆]²⁻
V	d ²	4	Tetraedr	[MnO ₄] ³⁻
VI	d ¹	4	Tetraedr	[MnO ₄] ²⁻
VII	d ⁰	3	Płaski trójkąt	[MnO ₃] ⁺
		4	Tetraedr	[MnO ₄] ⁻

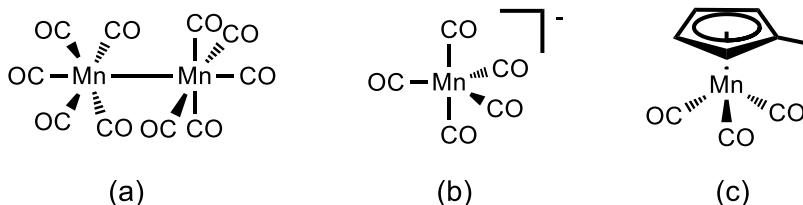
*trenMe₆ – tris(2-dimetyloamino)etylo)amina,
 bpy – bipyrydyna, dmu - *N,N'*-dimetylomocznik, acac – acetyloacetonian, tpy – terpirydyna,
 nb – 1-norbornyl;
 ** dotyczy struktury krystalicznej w ciele stałym

Mangan jest metalem aktywnym chemicznie. Reaguje już z rozcieńczonymi kwasami nieutleniającymi, a rozdrobniony potrafi reagować z wodą nawet w temperaturze pokojowej. Na wszystkich stopniach utlenienia Mnⁿ⁺ należy do twardych kwasów, a jego tendencja do tworzenia połączeń z twardymi zasadami

(patrz *teoria kwasów i zasad HSAB Pearsona*) przejawia się jako zdecydowana oksofilowość, czyli dążenie do występowania w kompleksach z ligandami O-donorowymi, które zwiększa się jeszcze ze wzrostem n . Mangan tworzy mniej lub bardziej stabilne związki na wszystkich stopniach utlenienia od -I do VII włącznie. Przykłady takich związków oraz ich geometrie przedstawia Tabela 1. Zachowana jest ogólna tendencja dostępności mniejszej ilości geometrii oraz tworzenia oksokompleksów ze wzrostem stopnia utlenienia. Chemia związków manganu na niskich stopniach utlenienia (-I, 0, I) to chemia kompleksów z ligandami π -akceptorowymi, głównie CO i CN. Podstawowym związkiem spośród tej grupy jest dekarbonyldimangan(0)(Mn-Mn) (a). W cząsteczce $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ mangan osiąga efektywną liczbę 18 elektronów walencyjnych przez wytworzenie wiązania między dwoma centrami metalicznymi. Innym sposobem na to jest przyłączenie elektronu pochodzącego od aktywnego elektrododatniego metalu, np. sodu:

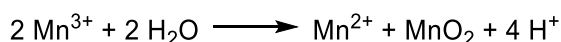


Powstaje w ten sposób pentakarbonylmanganian(-I) sodu (b), w którym formalnie mangan występuje na -I stopniu utlenienia. Ważnym związkiem jest trikarbonyl(metylocyklopentadienyl)mangan(I) (MMT – *methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl*), używany w USA i Australii jako przeciwstukowy dodatek do paliw dla samochodów bez katalizatora TWC (c).



Najbardziej stabilną formą manganu jest Mn(II), najczęściej występujący w roztworze wodnym jako $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ - akwajon o konfiguracji wysokospinowej d^5 . Ze względu na tę stabilną konfigurację, mangan(II) jest bardzo słabym reduktorem i w roztworach kwaśnych lub obojętnych niełatwo ulega utlenieniu. Temu stopniowi utlenienia, oprócz występującego w ogromnej ilości soli kationu Mn^{2+} , odpowiada także antyferromagnetyczny tlenek **MnO** o postaci zielonkawych kryształów i strukturze halitu. Jest on stosowany jako składnik nawozów do gleb wymagających wzbogacania w mangan. Pomimo swej stabilności, Mn^{2+} strącony w postaci wodorotlenku ulega jednak szybkiemu utlenianiu tlenem z powietrza, ostatecznie tworząc MnO_2 . Mangan(II) przyjmuje najczęściej geometrię oktaedryczną i liczbę koordynacyjną 6. Niższe LK są możliwe, choć dość rzadko spotykane. Z drugiej strony, stosunkowo duży rozmiar kationu Mn^{2+} umożliwia przyjęcie większej liczby ligandów i utworzenie kompleksów o LK równej 7 i 8, co w pierwszym szeregu metali przejściowych jest zjawiskiem rzadkim.

Mangan(III) tworzy stosunkowo niewiele stabilnych związków. Występuje jednak w solach typu alunów z kationami metali alkalicznych oraz w związkach kompleksowych z chelatującymi ligandami O-donorowymi, których przykładami są octan μ^3 -oksotrimanganu(III), a także tris(acetyloacetoniato)mangan(III). Akwajon $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ o barwie czerwono-brązowej, łatwo dysproporcjonuje w obojętnym lub zasadowym roztworze, w myśl równania:



Najdogodniejszym sposobem otrzymania soli i kompleksów manganu(III) jest utlenianie manganu(II) przy pomocy manganianu(VII) potasu. Istnieje także czarny tlenek manganu(III) Mn_2O_3 , a także mieszany tlenek manganu(II) manganu(III) Mn_3O_4 , który jest najbardziej stabilnym spośród tlenków Mn w wysokich temperaturach i charakteryzuje się strukturą normalnego spinelu. Uważa się, że mangan(III) odgrywa znaczącą rolę bardziej skomplikowanych reakcjach redox z udziałem tego pierwiastka.

Chemia manganu(IV) obejmuje świetnie znany tlenek MnO_2 , będący głównym minerałem tego metalu, oraz grupę związków koordynacyjnych, z których wyróżniają się kompleksy porfiryne, zawierające podwójne wiązanie $\text{Mn}=\text{O}$. Nie są to jedyne układy biologiczne, w których można spotkać mangan. Wielocentrowe białkowe kompleksy manganu(II) i (IV) pełnią wiele ważnych funkcji enzymatycznych. Stanowią między innymi centrum aktywne uwalniające tlen z fotosystemu II.

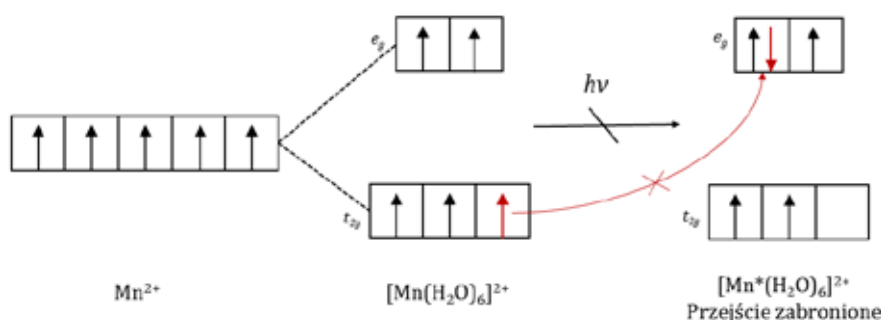
Mangan na wyższych stopniach utlenienia, V, VI i VII, tworzy w zdecydowanej większości oksokompleksy. Są to związki zawierające wiązanie $\text{Mn}=\text{O}$. Znamiennymi przykładami są manganiany – $\text{Mn}^{\text{V}}\text{O}_4^{3-}$, $\text{Mn}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$, $\text{Mn}^{\text{VII}}\text{O}_4^-$. Ostatni z nich, tetraoksomanganian(VII) w postaci soli potasowej jest szeroko stosowany jako utleniacz. – nadmanganian potasu

Barwa związków kompleksowych manganu stanowi dobrą ilustrację zasad rządzących elektronową spektroskopią optyczną w chemii koordynacyjnej. Jakościowych informacji na temat absorpcji promieniowania elektromagnetycznego (czyli, ogólnie ujmując, o kolorze substancji) dostarczają teorie pola krystalicznego i pola ligandów, które omawiane są przy okazji innego ćwiczenia. Podstawowa zasada (reguła wyboru) mówi, że długość absorbowanej fali odpowiada zawsze przerwie energetycznej między dwoma stanami elektronowymi, w tym przypadku równej energii rozszczepienia w danym polu, a absorpcja powoduje zmianę momentu dipolowego cząsteczki. Za barwę kompleksów metali przejściowych odpowiadają zatem w większości przejścia elektronowe typu *d-d*.

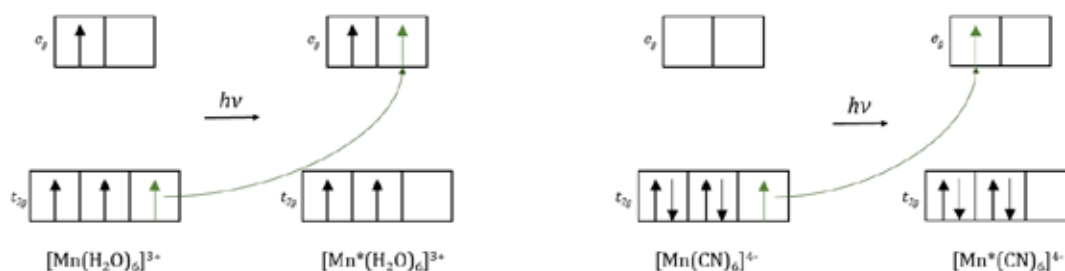
Istnieje także aspekt ilościowy, czyli opisujący intensywność zabarwienia kompleksów, wyrażony kolejnymi regułami wyboru.

1. Reguła Laporte'a mówi, że w układach ze środkiem symetrii, takich jak oktaedr, wszystkie przejścia elektronowe *d-d* są zabronione. Kompleksy oktaedryczne wykazują jednak zabarwienie, ponieważ termiczne drgania atomów powodują zniszczenie idealnej symetrii, przez co chwilowo umożliwiają przejście (ponieważ zostało umożliwione w wyniku wibracji, nazywane jest *przejściem wibronowym*). Z drugiej strony, przejścia w kompleksach tetraedrycznych są dozwolone, gdyż nie są one centrosymetryczne.
2. Spinowa reguła wyboru zakazuje przejść, które wiążą się ze zmianą multipletowości układu, czyli zmianą spinu jakiegokolwiek elektronu. Dozwolone jest zatem przejście $\uparrow \rightarrow \uparrow$, natomiast zabronione $\downarrow \rightarrow \uparrow$

Obie te reguły dobrze wyjaśniają bardzo słabą barwę akwajonu $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Kation manganu(II) posiada w nim konfigurację walencyjną d^5 , a ze względu na słabe pole, jest to konfiguracja wysokospinowa. Wszystkie orbitale są obsadzone przez pojedyncze elektrony, a przejście jednego z nich na wyższy poziom musiałoby się wiązać ze zmianą spinu i sparowaniem z innym (co przedstawiono poniżej). Jest to ponadto kompleks oktaedryczny o sześciu takich samych ligandach (homoleptyczny), zatem bardzo symetryczny.



Jeśli zaś rozpatrzyć wysokospinowy akwajon manganu(III), $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ o konfiguracji walencyjnej d^4 , łatwo można zauważyć, że przejście jest spinowo dozwolone, co przejawia się w o wiele intensywniejszej barwie tego kompleksu. Podobnie dzieje się w przypadku niskospinowych kompleksów z ligandami wysokiego pola, np. w heksacyjanomanganianie(II) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ (patrz poniżej).



Inną przyczyną występowania barwy związków koordynacyjnych jest tworzenie kompleksów z przeniesieniem ładunku, czyli kompleksów CT (ang. *charge transfer*). Następuje w nich szybka wymiana elektronu między atomem centralnym i ligandami. Powstaje w ten sposób tymczasowe zaburzenie rozkładu ładunków, które wywołuje bardzo silną zmianę momentu dipolowego, a więc i silne zabarwienie takiego kompleksu CT. Co więcej, przeniesienie ładunku nie jest przejściem typu d-d i nie stosują się do niego dwie wspomniane wcześniej reguły wyboru – każde przejście CT jest więc dozwolone. Bardzo intensywnie fioletowy manganian(VII) jest znanym przykładem tego zjawiska. Absorpcja światła powoduje w nim przeniesienie elektronu z atomu tlenu na atom manganu, czemu sprzyja jego wysoki stopień utlenienia i duża gęstość ładunku. Mówimy w tym przypadku o kompleksie LMCT (*Ligand-to-Metal Charge Transfer*). W przypadku odwrotnym, gdy ładunek jest przenoszony z metalu na ligand, mamy do czynienia z kompleksem MLCT (*Metal-to-Ligand Charge Transfer*). To zjawisko jest odpowiedzialne za zabarwienie wielu kompleksów z ligandami cyjano (CN^-) lub karbonyl (CO), które mogą przyjąć elektrony na niskoenergetyczny antywiązący orbital molekularny π^* .

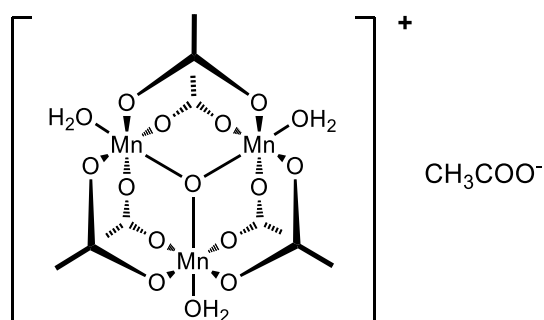
ZAGADNIENIA DO OPRACOWANIA

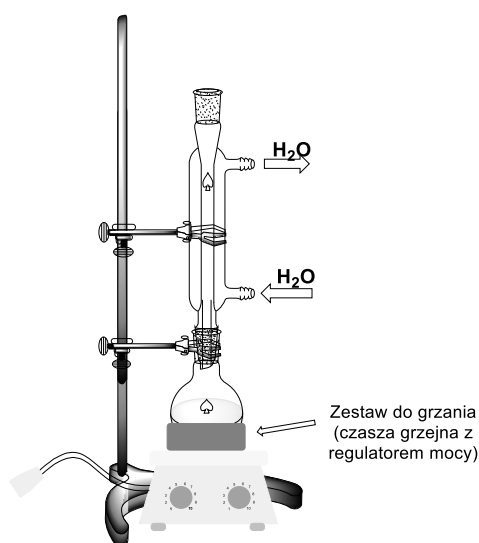
1. Stopień utlenienia: definicja, zasady obliczania, zmiana w układzie okresowym
2. Manganowce: występowanie, otrzymywanie i właściwości na różnych stopniach utlenienia, podobieństwa do innych grup pierwiastków.
3. Spektroskopia elektronowa (optyczna) kompleksów metali przejściowych

OPIS ĆWICZENIA

ZADANIE 1. Preparatyka octanu μ^3 -oksotrimanganu(III)

Związek zwany octanem manganu(III) jest tak naprawdę skomplikowanym trójdzielnym kompleksem z centralnym atomem tlenu, którego struktura przedstawiona jest na schemacie poniżej. Znajduje zastosowanie m.in. w chemii organicznej jako utleniacz.





Rys. 1. Układ reakcyjny do ogrzewania pod chłodnicą zwrotną

niewielką porcję produktu rozpuść w wodzie, aby zbadać jego zachowanie. Obserwacje i równanie reakcji zapisz w zeszytcie.

ZADANIE 2. Preparatyka tris(acetyloacetoniano)manganu(III)

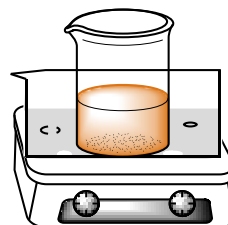
W trzech zlewkach sporządzić roztwory:

- A: w zlewce o pojemności 250 mL, w 50 mL wody destylowanej rozpuścić kolejno: 1,3 g czterowodnego chlorku manganu(II) ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (lub 1,11 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ w przypadku braku tego pierwszego), 3,4 g bezwodnego octanu sodu oraz 5 mL acetyloacetonu;
- B: w 12 mL wody destylowanej rozpuścić 0,26 g manganianu(VII) potasu;
- C: w 12 mL wody destylowanej rozpuścić 3,2 g bezwodnego octanu sodu.

Do roztworu A w ciągu 10 minut, mieszając, wkraplać roztwór B. Mieszać przez 10 minut, po czym w ciągu kolejnych 10 minut, mieszając, wkropić roztwór C. Następnie powstałą mieszaninę ogrzewać przez 15 minut w temperaturze 60 – 70°C. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej, zlewkę umieścić w łaźni lodowej, po czym wytrącone kryształy odsączyć na lejku Büchnera. Suszyć w eksykatorze próżniowym. Obliczyć wydajność reakcji.

ZADANIE 3. Preparatyka tlenku manganu(IV)

W 100 mL wody, w zlewce, rozpuścić 2,5 g uwodnionego siarczanu(VI) manganu(II) oraz 6 g nadsiarczanu amonu i umieścić na mieszadle magnetycznym, z grzaniem (włączyć mieszanie). Dodać kilka kropel 5% roztworu azotanu(V) srebra, który, jak się uważa, poprzez utworzenie przejściowego kationu Ag^{2+} katalizuje utlenianie manganu. Powstały roztwór przybierający barwę brunatną, należy przez 30-40 minut ogrzewać we wrzącej łaźni wodnej (rys. 2), po czym przez 5-10 minut utrzymywać wrzenie bezpośrednio na płycie grzejnej. Po tym czasie stale gorącą zawiesinę MnO_2 należy przesączyć na lejku Büchnera i przemywać dużą ilością (150-200 mL) gorącej wody, w porcjach po ok. 40 mL. W trakcie przemywania, co jakiś czas należy



Rys.2. Schemat układu reakcyjnego –mieszadło magnetyczne z grzaniem i łaźnią wodną

przeprowadzić próbę z chlorkiem baru w celu stwierdzenia obecności siarczanów. Każdorazowo po takiej próbie przesącz z kolby należy wylać. Zebrany osad przenieść bez sączka na szkiełko zegarkowe i suszyć w suszarce w temperaturze 100-120°C. Obliczyć wydajność reakcji.

ZAGROŻENIA ZWIĄZANE Z WYKONYWANYM ĆWICZENIEM

Lp	Związek chemiczny	Piktogramy
1.	Kwas octowy lodowaty (CH ₃ COOH)	 
2.	Octan manganu(II) (Mn(CH ₃ COO) ₂)	
3.	Manganian(VII) potasu (KMnO ₄)	   
4.	Eter dietylowy (Et ₂ O)	 
5.	Octan etylu (EtOAc)	 
6.	Siarczan(VI) manganu(II) (MnSO ₄ •H ₂ O)	 
7.	Chlorek manganu(II) (MnCl ₂)	
8.	Acetyloaceton (C ₅ H ₈ O ₂)	 
9.	Octan sodu (CH ₃ COONa)	
10.	Azotan(V) srebra (AgNO ₃)	  
11.	Nadtlenodisiarczan(VI) amonu (heksaoxoperokso disiarczan(VI) amonu) ((NH ₄) ₂ S ₂ O ₈)	  

Ćwiczenie opracował:
Mgr Maciej Zaranek

ĆWICZENIE II₈

GRUPA 8, 9, 10 - TRIADA ŻELAZOWCÓW. ZWIĄZKI ŻELAZA, KOBALTU I NIKLU

WPROWADZENIE

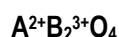


Rys. 1. Korona brytyjska

Spinele to nazwa określająca grupę minerałów, a dokładniej mieszanych tlenków i wodorotlenków, o ogólnym wzorze sumarycznym AB_2O_4 (A i B - to atomy metali), i odpowiedniej strukturze krystalicznej. Ich nazwa pochodzi z grec. *spithes*, co dosłownie oznacza iskrę, a związane jest z charakterystyczną barwą i blaskiem odmian szlachetnych tych minerałów, a także z łac. *spinella*, czyli mały ciern, co dotyczy ich kształtów o charakterystycznych ostrych krawędziach.

Spinele przyjmują różne barwy w zależności od składu chemicznego poczynając od białej, ciemnoczerwonej, poprzez pomarańczowo-czerwoną, zieloną, niebieską, fioletową do czarnej. Spinele były znane już w starożytności i wykorzystywane w jubilerstwie. Aktualny stan wiedzy pozwala stwierdzić, iż wiele kamieni szlachetnych zdobiących biżuterię, a uważanych wcześniej np. za rubiny to w rzeczywistości są związki spinelowe. Przykładem może być „Rubin Czarnego Księcia”, który zdobi koronę brytyjską (rys. 1). Odmiany szlachetne czy półszlachetne występują rzadziej, ale posiadają znacznie atrakcyjniejszą gamę barw. To typowe związki o charakterze jonowym. W środowisku naturalnym związki te możemy spotkać w skałach metamorficznych, charakteryzują się wysoką wartością energii sieci krystalicznej, co przekłada się na ich dużą twardość (4,5-8 w skali Mohsa), wysoka gęstość (3,4-5,2 g/cm³) i odporność na czynniki chemiczne, dzięki czemu mogą przetrwać w złożach wtórnych.

Ogólny wzór spineli to: AB_2O_4 , w którym można wyróżnić metale obsadzające węzły sieci krystalicznej w następujący sposób:



- A^{2+} – Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}
- B^{3+} – Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Co^{3+}

Dostępna literatura wprowadza także podział ze względu na skład chemiczny na spinele: glinowe, żelazowe (ferryty), chromowe, miedziowe, itd.

Budowa przestrzenna spineli

Sieć krystalograficzna spineli to układ regularny (sześcienny), do którego należą kryształy o największej liczbie elementów symetrii. Związki te krystalizują w klasie 48-ścianu – jednego z charakterystycznych typów tej struktury przestrzennej. W komórce elementarnej spineli $A^{2+}B_2^{3+}O_4$ znajdują się 32 atomy tlenu oraz 24 kationy, z czego jonów A^{2+} jest 8 i jonów B^{3+} jest 16. Atomy w tym typie sieci mogą zajmować pozycje o liczbie koordynacyjnej L.K.=4 i 6, co jest związane z ilością odpowiednich przeciwjonów otaczających dany jon w strukturze. Różnice pomiędzy spinelami wynikają z rozmieszczenia i ze stopnia utlenienia kationów A i B.

Podział spineli

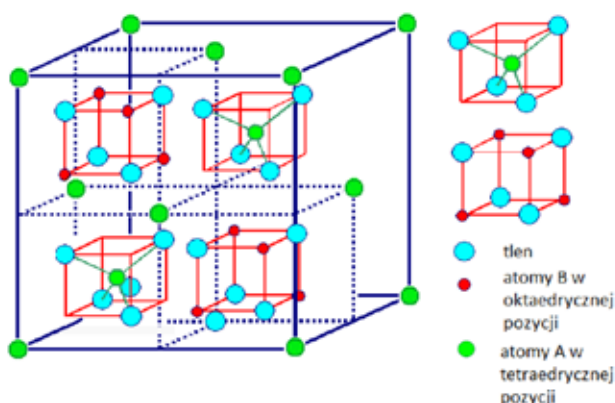
- Spinele normalne określane wzorem $^{[IV]}A^{[VI]}B_2O_4$ – występują gdy jony A^{2+} obsadzają luki tetraedryczne, a jony B^{3+} luki oktaedryczne, np. gahnit $^{[IV]}Zn^{[VI]}Fe_2O_4$, chromit $^{[IV]}Fe^{[VI]}Cr_2O_4$
- Spinele odwrócone (inwersyjne) opisuje wzór $^{[IV]}B^{[VI]}(AB)O_4$ – występują gdy połowa jonów B^{3+} znajduje się w lukach tetraedrycznych (L.K.= 4), a druga połowa wraz ze wszystkimi jonami A^{2+} obsadza luki oktaedryczne (L.K.= 6), np. $^{[IV]}Fe^{3+}[^{VI]}(Ni^{2+}Fe^{3+})O_4$
- Spinele pośrednie, – w których rozmieszczenie jonów A^{2+} i B^{3+} jest nierównomierne. Niektórzy klasyfikują do nich magnetyt - $^{[IV]}Fe^{3+}[^{VI]}(Fe^{2+}Fe^{3+})O_4$, który jest spinelem odwróconym w 7/8. W jego strukturze 7 kationów Fe^{3+} obsadza pozycje tetraedryczne (L.K.=4), a pozostałe kationy występują w koordynacji oktaedrycznej (L.K. 6). Jednak magnetyt klasyfikuje się przeważnie jako spinel odwrócony.

[IV] i [VI] = liczba koordynacyjna 4 i 6

O tym czy spinel krystalizuje w układzie normalnym czy odwróconym decydują rozmiary kationów oraz energia stabilizacji jonów różnych metali w polu oktaedrycznym i tetraedrycznym wytworzonym przez jony tlenkowe.

Zabarwienie.

Spinele przyjmują różne barwy w zależności od składu chemicznego począwszy od białej, ciemnoczerwonej, poprzez pomarańczowo-czerwoną, zieloną, niebieską, fioletową do czarnej. Barwa jest związana z obecnością w ich strukturze jonów zdolnych do absorpcji promieniowania świetlnego, np. barwa niebieska pochodzi od Fe^{2+} oraz Co^{2+} o L.K.= 4, a barwa zielona odpowiada obecności kationów Cr^{3+} L.K.= 6.

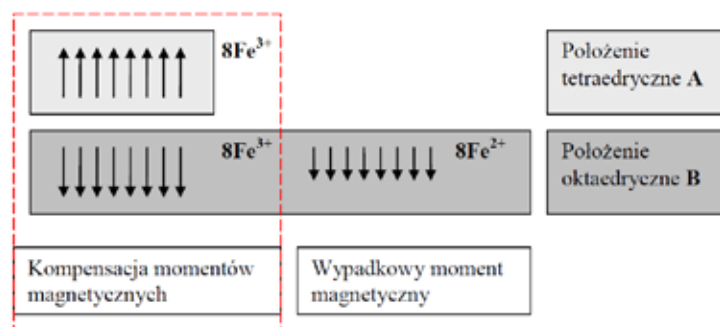


Rys. 2 Struktura spinelu normalnego⁷

Na **właściwości magnetyczne** spineli wpływa obsadzenie w strukturze krystalograficznej miejsc jonami A i B, które jest szczególnie ważne w przypadku jonów magnetycznych, mogących ze sobą oddziaływać tylko wówczas, gdy część z nich jest w położeniu tetraedrycznym, a część w oktaedrycznym. Generalnie w kryształach można wyróżnić dwie podsieci magnetyczne A-A i B-B wstawione w siebie i namagnesowane spontanicznie w dwóch przeciwnych kierunkach. Podsieci te obsadzone są przez jony o różnych momentach magnetycznych. Oddziaływania sieci A-A i B-B są słabe ze względu na duże odległości między jonami, dlatego też przeważa oddziaływanie wewnętrzne pomiędzy sieciami typu A-B. Jedną ze specyficznych cech spineli, m.in. żelazowych, czyli ferrytów (mieszane tlenki Fe^{3+} zarówno w postaci spineli normalnych jak i odwróconych) są ich własności magnetyczne, a szczególnie te określane mianem ferromagnetyzmu – zjawiska, w którym materia wykazuje własne, spontaniczne namagnesowanie.

Rozważając komórkę elementarną magnetytu posiadającą 56 atomów: 32 atomy tlenu, 8 atomów żelaza dwuwartościowego oraz 16 trójwartościowego, zaobserwowano, iż o wypadkowym momencie magnetycznym magnetytu - $^{[IV]}Fe^{3+}[^{VI]}(Fe^{2+}Fe^{3+})O_4$, decydują tylko jony żelaza(II) występujące w lukach oktaedrycznych (momenty magnetyczne żelaza trójwartościowego kompensują się). Podsieci A i B nie są równoważne i mimo antyrównoległego ustawienia kierunków namagnesowania obu podsieci, występuje pewne namagnesowanie spontaniczne.

⁷ źródło: praca doktorska dr Wiktorii Walerczyk



Rys. 1. Schemat położenia sieci A i B jonów Fe^{2+} i Fe^{3+} w magnetycie oraz układ momentów magnetycznych⁸

Tlenki żelaza kobaltu i niklu

W przypadku żelaza, najważniejsze jego tlenki to:

- Tlenek żelaza(II) – FeO
- Mieszany tlenek żelaza(II i III) – $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($[\text{IV}]\text{Fe}^{3+}[\text{VI}](\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$) – magnetyt – mające budowę spinelu odwróconego, opisany powyżej
- Tlenek żelaza(III) – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – hematyt; „czerwony tlenek żelaza”, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ oraz $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – maghemit

Tlenki te krystalizują w układzie regularnym, a różnice pomiędzy nimi wynikają z rozmieszczenia w lukach oktaedrycznych i tetraedrycznych odpowiednich jonów Fe^{2+} i Fe^{3+} . To podobieństwo strukturalne jest związane z faktem, że wszystkie tlenki żelaza są niestechiometryczne, czyli wykazują niedomiar metalu. Wszystkie tlenki żelaza mają charakter zasadowy.

Znane są następujące tlenki kobaltu:

- Tlenek kobaltu(II) – CoO (koloru oliwkowego)
- mieszany tlenek kobaltu(II i III) – $\text{Co}_3\text{O}_4 = \text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$ ($[\text{IV}]\text{Co}^{2+}[\text{VI}]\text{Co}^{3+}\text{O}_4$) – mający budowę spinelu normalnego
- Tlenek kobaltu(III) – Co_2O_3 – nie istnieje w postaci wolnej, ale jako tlenek uwodniony. Ma właściwości utleniające.

Tlenki niklu znane są dwa:

- Tlenek niklu(II) – NiO (zielony)
- Tlenek niklu(III) – Ni_2O_3 – istnieje, jako tlenek uwodniony, który rozkłada się do NiO w trakcie odwadniania.

Powyższe tlenki kobaltu i niklu posiadają także charakter zasadowy i także ze względu na podobieństwo strukturalne często wykazują niestechiometryczność składu, jak w przypadku tlenków żelaza. Jest to jednak uzależnione od warunków ich syntezy, czyli prowadząc reakcje w próżni, można uzyskać tlenki kobaltu(II) i niklu(II) o składzie stechiometrycznym. Charakteryzują się one intensywniejszą barwą, w odróżnieniu od brunatnoszarych kolorów układów niestechiometrycznych. Stanowią składniki omawianych na początku rozdziału ferrytów, czyli spiekanych mieszanin tlenków żelaza(III). Istotne znaczenie w tworzeniu się ferrytów odgrywa dobre wymieszanie się tlenków, dlatego też przy ich produkcji techniką ceramiczną są najpierw mieszane, mielone, spiekane wstępnie i ponownie mielone. Dla nadania im odpowiedniego kształtu proszki są prasowane w stalowych matrycach i spiekane w bardzo wysokich temperaturach.

Zastosowanie

Spinele mają bardzo ważne znaczenie dla gospodarki, jako główne rudy chromu i żelaza (chromit i magnetyt). Jak zaznaczono na początku tego opisu, są wysoko cenionymi kamieniami szlachetnymi. Jeden z najważniejszych zastosowań spineli żelazowych, czyli ferrytów, to wykorzystanie ich własności

⁸ źródło: Praca doktorska dr Aleksandry Konratowskiej

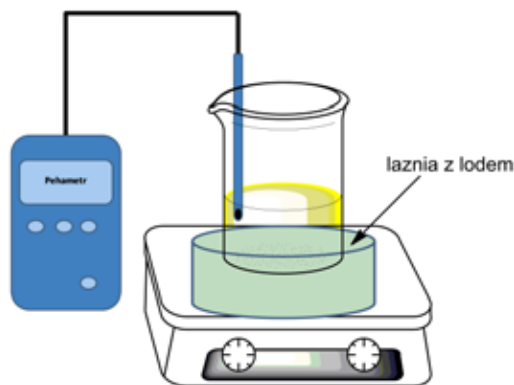
magnetycznych, a co z tym związane użycie ich w technice mikrofalowej (radary) oraz elektronice (rdzenie ferrytowe, magnesy trwałe). Mogą także służyć, jako nośniki bądź katalizatory w procesach przemysłowych, np. w rozkładzie podtlenku azotu.

ZAGADNIENIA DO OPRACOWANIA

1. Ciało stałe - symetria komórki elementarnej, struktury ściśle upakowane (sieć krystalograficzna układu regularnego), cechy r^+/r^- , dziury oktaedryczne i tetraedryczne
2. Wiązanie jonowe i typowe struktury sieci krystalograficznych związków typu AX i AX_2
3. Energia sieci krystalicznej, wnioski z równania Born-Landé'go
4. Materiały magnetyczne oraz ich własności (paramagnetyzm, ferromagnetyzm, ferrimagnetyzm, itd.)
5. Molowość roztworów, sole uwodnione i bezwodne – obliczenia rachunkowe

OPIS ĆWICZENIA

ZADANIE 1. Synteza strąceniowa spinelu glinowo-kobaltowego ($CoAl_2O_4$)

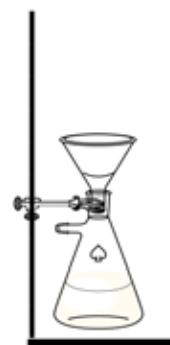


Rys. 2. Zestaw reakcyjny

Należy mieszać wodne roztwory azotanu(V) glinu ($Al(NO_3)_3$) i azotanu(V) kobaltu(II) ($Co(NO_3)_2$) w stosunku molowym $Al/Co = 2:1$. Do tego celu odważamy 3 g bezwodnego azotanu(V) glinu oraz odpowiednio przeliczoną sól kobaltową ($Co(NO_3)_2$) (należy wykonać prawidłowe przeliczenia soli bezwodnych na uwodnione). Następnie mieszaninę reakcyjną ochłodzono do temp. $10^\circ C$. Do wychłodzonej mieszaniny dodawano 25% roztworu $NH_3 \cdot H_2O$ w ilości odpowiedniej, aby uzyskać $pH = 11$. Spowodowało to wytrącenie odpowiedniego osadu, który był przemywany przez dekantację gorącą wodą destylowaną (ok 200-300 mL), a następnie przesączony na lejku Büchnera. Tak przygotowany preparat przeniesiono na szkiełko zegarkowe i suszono w temp. ok $110-115^\circ C$.

ZADANIE 2. Preparatyka ferrytu niklu ($NiFe_2O_4$)

Należy obliczyć, ile mililitrów roztworów o odpowiednich stężeniach: 0,5 M $Fe(NO_3)_3$, 0,5 M $Ni(NO_3)_2$ i 1 M NaOH potrzeba do otrzymania 2 g $NiFe_2O_4$. Następnie pobrać do zlewki wyliczone ilości obu soli. Przymocować elektrodę pH-metru do łapy znajdującej się na statywie, następnie umieścić ją w zlewce (uwaga! mieszadło nie może dotykać elektrody) i intensywnie mieszając rozpocząć dodawanie roztworu 1N NaOH, aż do osiągnięcia $pH=9$. Po wytrąceniu osadu oczyścić dokładnie elektrodę za pomocą wody destylowanej. Wytrącony osad przemywać przez dekantację gorącą wodą destylowaną (ok 200-300 mL), a następnie przesączyć na lejku Büchnera i przemyć wodą destylowaną. Tak przygotowany preparat przenieść do tygla porcelanowego, a następnie wyprażyć w piecu w temperaturze $800^\circ C$ w ciągu 1 godziny. Po utarciu w moździerzu agatowym wykonać pomiar magnetyzacji właściwej.

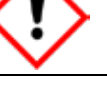


Rys. 3. Zestaw do sączenia z lejkiem Büchnera

ZADANIE 3. Preparatyka magnetytu (Fe₃O₄)

Obliczyć, ile mililitrów roztworów: 0,25 M FeSO₄, 0,25 M Fe₂(SO₄)₃ i stęż. NH₃•H₂O potrzeba do otrzymania 3 g Fe₃O₄. Następnie należy mieszać roztwory w potrzebnych ilościach i ciągle mieszając na mieszadle magnetycznym dodawać stężonego amoniaku. Zakończenie reakcji poznaje się po silnym zapachu amoniaku wydzielającym się z roztworu. Powstałą zawiesinę gotować pod wyciągiem, aby wytworzony czarny osad zbił się w grudki. Wytrącony osad przemywać przez dekantację gorącą wodą destylowaną (ok 200-300 mL), a następnie przesączyć na lejku Büchnera, a osad przemyć acetonem. Suszyć pod zmniejszonym ciśnieniem (eksykator próżniowy).

ZAGROŻENIA ZWIĄZANE Z WYKONYWANYM ĆWICZENIEM

Lp	Związek Chemiczny	Piktogramy
1.	Azotan(V) glinu (nonahydrat) (Al(NO ₃) ₃ •9H ₂ O)	
2.	Azotan(V) kobaltu(II) (heksahydrat) (Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O)	   
3.	25% r-r NH ₃ •H ₂ O	   
4.	Azotan(V) żelaza(III) (nonahydrat) (Fe(NO ₃) ₃ •9H ₂ O)	 
5.	Azotan(V) niklu(II) (heksahydrat) (Ni(NO ₃) ₂ •6H ₂ O)	    
6.	Zasada sodowa (NaOH)	
7.	Siarczan(VI) żelaza(II) (heptahydrat) (FeSO ₄ •7H ₂ O)	
8.	Siarczan(VI) żelaza(III) (Fe ₂ (SO ₄) ₃)	
9.	Aceton (C ₂ H ₆ CO)	 

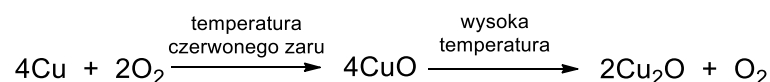
Ćwiczenie opracowała:
Mgr Sylwia Kostera

ĆWICZENIE II₉

GRUPA 11 – MIEDZIWCE. ZWIĄZKI MIEDZI

WPROWADZENIE

Miedziowce, czyli pierwiastki grupy 11 charakteryzują się całkowicie zapełnioną powłoką *d* i pojedynczym elektronem na powłoce *s* (konfiguracja elektronowa miedzi w stanie podstawowym [Ar] 3d¹⁰4s¹, konfiguracje elektronowe dla srebra i złota odpowiednio [Kr] 4d¹⁰5s¹, [Xe] 4f¹⁴5d¹⁰6s¹). Nie obserwuje się jednak podobieństwa właściwości chemicznych do metali grupy pierwszej, oprócz podobnej stechiometrii dla związków na stopniu utlenienia (I). Tłumaczy się to faktem, iż elektrony z zapełnionej powłoki *d* słabo ekranują ładunek jądra powodując znaczne zmniejszenie rozmiarów atomów na kolejnych stopniach utlenienia, co przekłada się na zwiększenie energii jonizacji. Dzięki temu pierwsza energia jonizacji jest znacznie wyższa dla metali grupy 11 niż dla grupy 1. Natomiast druga i trzecia energia jonizacji są zdecydowanie niższe dla metali grupy 11 dlatego przyjmować mogą one stopnie utlenienia (II), (III) i w nielicznych związkach także wyższe. Pomimo podobieństwa struktury elektronowej Cu, Ag i Au różnią się znacznie właściwościami chemicznymi. Miedź tworzy związki na stopniach utlenienia (I), (II) i (III), przy czym znane są tylko nieliczne związki miedzi(III). Miedź metaliczna (podobnie jak srebro i złoto) charakteryzuje się bardzo dobrym przewodnictwem elektryczności i ciepła. Szereg stopów miedzi jest szeroko stosowanych (brązy, mosiądz). Metaliczna miedź utlenia się na powietrzu tylko powierzchniowo. W temperaturze czerwonego żaru w wyniku reakcji z tlenem powstaje CuO a w wyższych temperaturach Cu₂O.

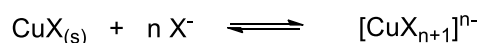


Miedź ogrzewana z siarką w warunkach beztlenowych tworzy prosty Cu₂S lub niestechiometryczne siarczki. Łatwo rozpuszcza się w HNO₃ i H₂SO₄ w obecności tlenu. Jest rozpuszczalna w roztworach soli amonowych i cyjanków. Związki miedzi(I) podobnie jak związki srebra(I) i złota(I) są diamagnetyczne i bezbarwne (z wyjątkiem przypadków, gdy barwa związku jest wynikiem procesów przeniesienia ładunku). Względna stabilność Cu(I) i Cu(II) zależy w znacznym stopniu od natury anionów i ligandów obecnych w roztworze.



Obserwuje się także silną zależność od rodzaju rozpuszczalnika. W roztworach wodnych równowaga przesunięta jest w stronę tworzenia związków miedzi(II), co tłumaczy się wysoką energią hydratacji Cu²⁺. Tylko nieliczne, nierozpuszczalne związki (CuCl, CuCN) są względnie stabilne w obecności wody. (oczywiście, liczne kationowe i anionowe kompleksy miedzi(I) są stabilne w roztworach wodnych).

Związki z halogenami CuCl i CuBr można otrzymać ogrzewając zakwaszone roztwory soli Cu(II) w obecności nadmiaru metalicznej Cu. Jon I⁻ redukuje Cu²⁺ do Cu⁺. Dodatek jodków do roztworu Cu²⁺ powoduje powstanie jodku miedzi (I) - CuI. Natomiast fluorek miedzi(I) jest nieznany. Wszystkie halogenki miedzi są nierozpuszczalne w wodzie ale łatwo tworzą rozpuszczalne kompleksy:



dla $n = 2 - 4$

Podobnie zachodzi reakcja z CN^- i NH_3 . Cyjanek miedzi(I) CuCN można otrzymać w wyniku reakcji soli Cu(II) z cyjankami w roztworach wodnych. Rozpuszcza się w nadmiarze cyjanków z wytworzeniem odpowiednich jonów $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$.

Związki kompleksowe miedzi(I)

Kompleksy miedzi(I) z halogenkami (lub inne) zwykle otrzymuje się poprzez:

- bezpośrednią reakcję Cu(I) z ligandami,
- redukcję odpowiedniego kompleksu miedzi(II),
- redukcję Cu(II) w obecności liganda lub poprzez sam ligand.

Występuje wiele struktur kompleksów miedzi(I). Związki te mogą mieć budowę monomeryczną, dimeryczną z mostkami halogenkowymi, oligomeryczną lub polimeryczną. Miedź charakteryzuje się liczbą koordynacyjną 2-4. Mimo niewielkich odległości pomiędzy atomami miedzi zaobserwowanych dla niektórych kompleksów (porównywalnych z odległością wiązania metalicznego w miedzi metalicznej Cu-Cu) przyjmuje się, że wiązanie metal-metal nie tworzy się.

Związki metaloorganiczne miedzi(I)

Miedź(I) w odróżnieniu od miedzi(II) tworzy szereg związków zawierających wiązanie Cu-C . Niektóre z nich znajdują zastosowanie w syntezie organicznej. Można je otrzymać w wyniku reakcji halogenków miedzi ze związkami lito- i magnezoorganicznymi. Częste zastosowanie w chemii organicznej znalazły alkilomiedziany litu szczególnie użyteczne w reakcjach tworzenia wiązania węgiel-węgiel ($\text{C}\equiv\text{C}$) w wyniku reakcji z halogenopodstawionymi związkami organicznymi, zgodnie z poniższym równaniem:

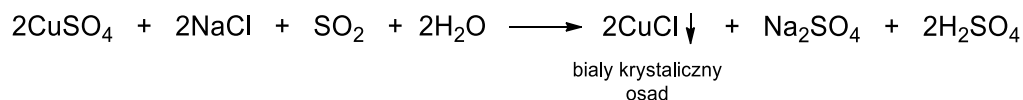


ZAGADNIENIA DO OPRACOWANIA

1. Przewodnictwo ciał stałych, półprzewodnictwo typu n i p (przykłady)
2. Wiązanie metaliczne w stopach (typy, struktury, reguły *Hume'a-Rothery'ego*)
3. Ogólna charakterystyka miedziowców (związki z tlenem, fluorowcami, stopnie utlenienia, występowanie)

OPIS ĆWICZENIA

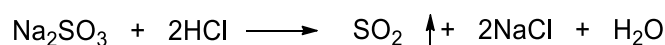
ZADANIE 1. Otrzymywanie chlorku miedzi(I) – CuCl



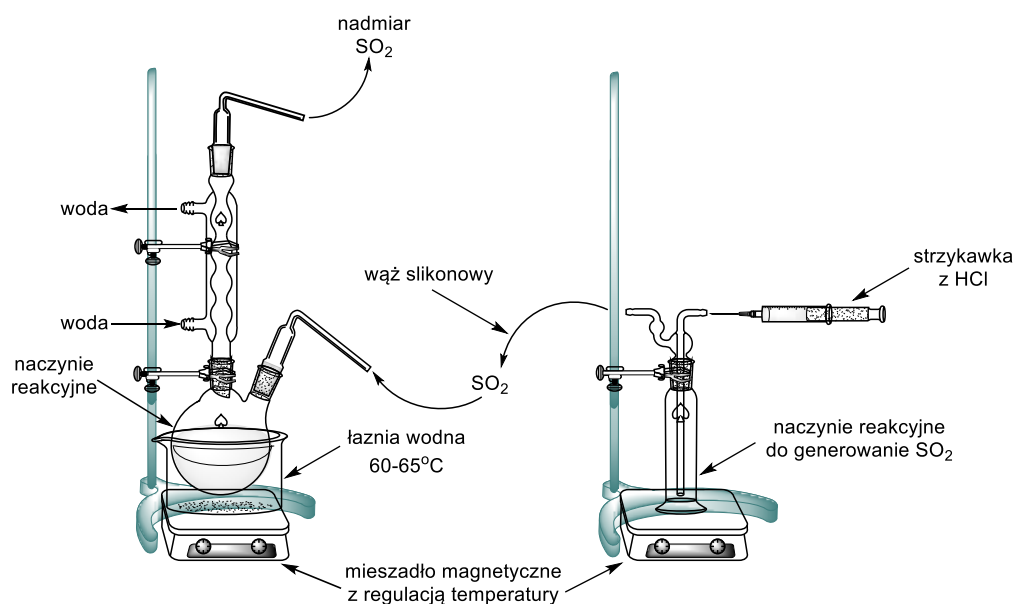
Zgodnie ze schematem przedstawionym na rys. 1, w zlewce 100 mL przygotować roztwór 3,5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ oraz 1,68 g NaCl w 50 mL H_2O a następnie umieścić w 100 mL dwuszyjnej kolbie okrągłodennej połączonej z chłodnicą zwrotną i nasadką z wężem do odprowadzania nadmiaru gazu. Rurkę do wprowadzania gazu połączyć poprzez tzw. płuczkę bezpieczeństwa z układem do otrzymywania SO_2 opisanym poniżej. Zawartość kolby ogrzewać na łaźni wodnej do temperatury około 60°C . Przez gorący roztwór przepuszczać delikatny strumień SO_2 do momentu, gdy z roztworu wytrąci się produkt – CuCl . Intensywnie mieszając, po zakończeniu reakcji mieszaninę schłodzić do temperatury pokojowej i przesączyć na lejku Büchnera. Biały, krystaliczny osad chlorku miedzi (I) – CuCl przemyć dwoma małymi porcjami stężonego kwasu octowego oraz trzema porcjami eterem dietylowym (etap usuwania zanieczyszczeń). Preparat przenieść na szkiełko zegarkowe i pozostawić do wyschnięcia (lub suszyć w eksykatorze

próżniowym pod opieką prowadzącego). Produkt końcowy zważyć i opisać. Obliczyć wydajność reakcji w przeliczeniu na użyty siarczan miedzi(II).

Otrzymywanie – generowanie SO₂

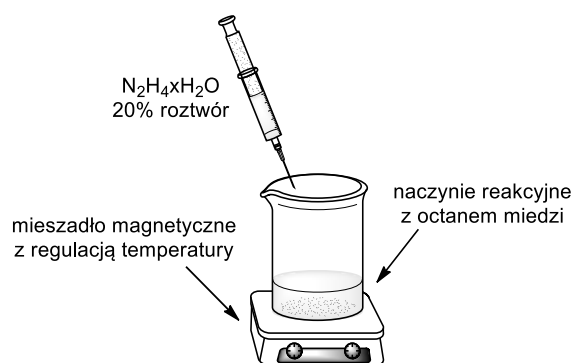
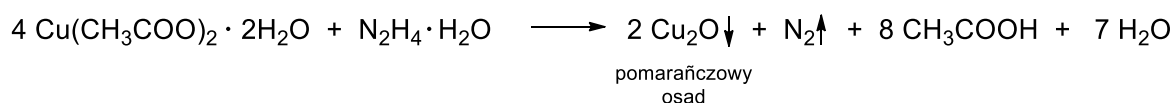


Na wstępie obliczyć jaką ilość kwasu solnego oraz siarczanu sodu (zgodnie z powyższym równaniem reakcji) należy użyć do reakcji generowania dwutlenku siarki. W odpowiedniej płuczce szklanej przygotować stężony roztwór wodny Na₂SO₃. Następnie intensywnie mieszając mieszadłem magnetycznym, za pomocą strzykawki, powoli wkraplać stężony kwas solny. Kontrolować szybkość wydzielania dwutlenku siarki SO₂. W ćwiczeniu należy użyć dziesięciokrotny nadmiar SO₂ w stosunku do ilości wynikającej ze stechiometrii reakcji.



Rys 1. Schemat zestawu do syntezy CuCl (I)

ZADANIE 2. Otrzymywanie tlenku miedzi(II) Cu₂O



Rys. 2. Schemat zestawu do syntezy Cu₂O

W zlewce o pojemności 50 mL przygotować roztwór 2 g octanu miedzi(II) w 10 mL wody (rozpuścić na gorąco). Powoli dodać 0,4 mL 20% roztworu N₂H₄·H₂O łagodnie mieszając zawartość. Barwa mieszaniny zmienia się początkowo do zielonej, następnie po zakończeniu wydzielania się gazu do żółtej. Wówczas zaczyna z roztworu wytrącać się żółtopomarańczowy Cu₂O. Osad odsączyć na podwójnym sączku lub spieku o małej średnicy porów (G3 lub G4), przemyć kilkukrotnie małymi porcjami wody, etanolu i eteru dietylowego.

Należy unikać nadmiaru hydrazyny, w przeciwnym wypadku może tworzyć się metaliczna Cu. Otrzymany produkt ma postać żółtego proszku. Od czerwonego Cu_2O różni się jedynie wielkością ziaren. Preparat zważyć, opisać i oddać prowadzącemu. Obliczyć wydajność reakcji w przeliczeniu na użyty octan miedzi(II).

ZAGROŻENIA ZWIĄZANE Z WYKONYWANYM ĆWICZENIEM

Lp	Związek Chemiczny	Piktogramy
1.	Siarczan(VI) miedzi(II) ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	
2.	Stężony kwas solny (HCl , $C_p = 33\text{-}35\%$)	
3.	Kwas octowy stężony (CH_3COOH)	
4.	Eter dietylowy (Et_2O)	
5.	Węglan sodu (Na_2CO_3)	
6.	Hydrazyna jednowodna (20% r-r wodny) ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	
7.	Alkohol etylowy ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	
8.	Dwutlenek siarki (SO_2)	
9.	Siarczan(IV) sodu (bezwodny) (Na_2SO_3)	 W kontakcie z kwasami, uwalnia toksyczny SO_2 (patrz powyżej)
Ze względu na powyższe zagrożenia, ćwiczenie to należy wykonywać pod wyciągiem		

Ćwiczenie opracował:
Dr Mariusz Majchrzak

IUPAC Periodic Table of the Elements

1 H hydrogen [1.0078, 1.0082]	2 He helium 4.0026	3 Li lithium 6.94 [6.941, 6.961]	4 Be beryllium 9.0122	5 B boron 10.81 [10.806, 10.821]	6 C carbon 12.011 [12.009, 12.012]	7 N nitrogen 14.01 [14.006, 14.008]	8 O oxygen 15.999 [15.998, 16.001]	9 F fluorine 18.998 [18.998, 19.001]	10 Ne neon 20.180 [20.179, 20.181]
11 Na sodium 22.990 [22.989, 22.991]	12 Mg magnesium 24.305 [24.304, 24.307]	13 Al aluminum 26.982 [26.981, 26.983]	14 Si silicon 28.086 [28.085, 28.088]	15 P phosphorus 30.974 [30.972, 30.976]	16 S sulfur 32.06 [32.059, 32.071]	17 Cl chlorine 35.45 [35.446, 35.457]	18 Ar argon 39.948 [39.946, 39.950]	19 K potassium 39.098 [39.096, 39.100]	20 Ca calcium 40.078 [40.076, 40.080]
37 Rb rubidium 85.468 [85.467, 85.469]	38 Sr strontium 87.62 [87.62, 87.62]	39 Y yttrium 88.906 [88.905, 88.907]	40 Zr zirconium 91.224 [91.223, 91.225]	41 Nb niobium 92.906 [92.904, 92.908]	42 Mo molybdenum 95.94 [95.93, 95.95]	43 Tc technetium 98 [98, 98]	44 Ru ruthenium 101.07 [101.06, 101.08]	45 Rh rhodium 102.91 [102.90, 102.92]	46 Pd palladium 106.42 [106.41, 106.43]
55 Cs cesium 132.91 [132.90, 132.92]	56 Ba barium 137.33 [137.32, 137.34]	57-71 lanthanoids [57.25, 71.00]	72 Hf hafnium 178.49 [178.48, 178.50]	73 Ta tantalum 180.95 [180.94, 180.96]	74 W tungsten 183.84 [183.83, 183.85]	75 Re rhenium 186.21 [186.20, 186.22]	76 Os osmium 190.23 [190.22, 190.24]	77 Ir iridium 192.22 [192.21, 192.23]	78 Pt platinum 195.08 [195.07, 195.09]
87 Fr francium [223, 223]	88 Ra radium [226, 226]	89-103 actinoids [89.00, 103.00]	104 Rf rutherfordium [261, 261]	105 Db dubnium [262, 262]	106 Sg seaborgium [266, 266]	107 Bh bohrium [264, 264]	108 Hs hassium [277, 277]	109 Mt meitnerium [268, 268]	110 Ds darmstadtium [285, 285]
117 Ts tennessine [289, 289]	118 Og oganesson [294, 294]	119-120 [119.00, 120.00]	121 Nh nihonium [286, 286]	122 Cn copernicium [285, 285]	123 Nh nihonium [286, 286]	124 Fl flerovium [289, 289]	125 Lv livermorium [293, 293]	126 Ts tennessine [294, 294]	127 Og oganesson [295, 295]



INTERNATIONAL UNION OF
PURE AND APPLIED CHEMISTRY

For notes and updates to this table, see www.iupac.org. This version is dated 28 November 2016.
Copyright © 2016 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.