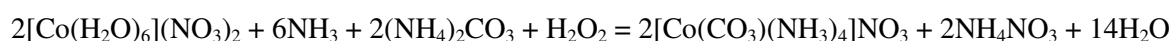


2.1. Synteza i właściwości związków kompleksowych kobaltu(III) z amoniakiem

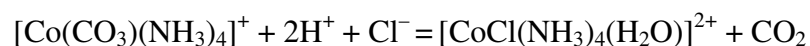
Kobalt(III) (t_{2g}^6) tworzy wiele biernych sześciokoordynatywnych kompleksów. Kompleksy kobaltu(III) z amoniakiem jako ligandem otrzymuje się poprzez podstawienie ligandów w labilnym jonie $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($t_{2g}^5 e_g^2$) za pomocą NH_3 i następnie utlenienie Co(II) do Co(III). Utlenienie prowadzi się za pomocą tlenu atmosferycznego lub H_2O_2 , często przy użyciu węgla aktywnego jako katalizatora. Przy dodatkowej obecności innych jonów powstają mieszane kompleksy Co(III) z amoniakiem i wprowadzonymi ligandami. Synteza kompleksów o mieszanych ligandach wymaga ściśle kontrolowanych warunków eksperymentalnych, gdyż liczba wprowadzonych ligandów w produkcie zależy od stężenia dodanego liganda.

Kompleksy kobaltu(III) z amoniakiem stanowią klasyczny przykład związków, dzięki którym powstała i rozwinęła się współczesna chemia koordynacyjna.

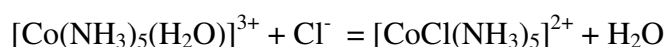
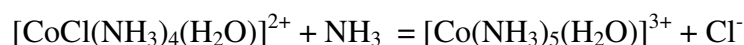
Jednym z kompleksów kobaltu(III) służących do otrzymania szeregu jonów o mieszanych ligandach są sole tetraaminawęglanokobaltu(III). Synteza $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$ opiera się na wymianie ligandów w jonie $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ w obecności nadmiaru amoniaku i jonów węglanowych, przy jednoczesnym utlenieniu Co(II) do Co(III) za pomocą H_2O_2 :



Kompleks węglanowy łatwo ulega hydrolizie, katalizowanej przez jony wodorowe. Poprzez zerwanie wiązania węgiel-tlen i wydzielenie CO_2 w środowisku kwaśnym, np. HCl , tworzy się jon $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$:



Kompleks ten, ogrzewany w obecności nadmiaru NH_3 i HCl , ulega reakcjom prowadzącym do otrzymania jonu $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$:



Przewodnictwo roztworów elektrolitów

Roztwory elektrolitów w wyniku migracji jonów przewodzą prąd elektryczny. Zatem określenie wielkości charakteryzujących przewodnictwo może dostarczyć informacji o liczbie jonów, na które dysocjuje badana substancja.

Podstawowym pomiarem stosowanym w badaniach ruchu jonów jest pomiar **przewodności** L roztworu będącej odwrotnością jego oporu R ($L = 1/R$). Opór wyrażamy w omach Ω , zatem jednostką przewodności próbki jest Ω^{-1} . Jednostka ta nosi obecnie nazwę simensa, $1\text{ S} = 1\ \Omega^{-1}$. Oporność R przewodnika o oporności właściwej ρ , długości l i polu przekroju A dana jest wzorem: $R = \frac{l}{A} \cdot \rho$. Analogicznie przewodność L dla roztworu elektrolitu

$$L = \frac{A}{l} \cdot \frac{1}{\rho} = \frac{1}{k} \cdot \kappa \quad (1)$$

gdzie: κ jest **przewodnością właściwą**, k zaś stałą naczynka konduktometrycznego. Jeżeli przewodnictwo wyrazimy w simensach, wymiary zaś podamy w metrach to w układzie SI jednostką κ jest $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$.

Przewodnictwo właściwe roztworu zależy od liczby obecnych w nim jonów, dlatego zazwyczaj wprowadza się **przewodnictwo molowe** Λ_m zdefiniowane jako:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (2)$$

gdzie c jest molowym stężeniem wprowadzonego elektrolitu. W układzie SI przewodnictwo molowe wyrażamy w $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Dla elektrolitów mocnych stężenie jonów w roztworze jest proporcjonalne do stężenia wprowadzonego elektrolitu, a przewodnictwo molowe zależy od kwadratowego pierwiastka ze stężenia:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^o - Kc^{1/2} \quad (3)$$

Zależność ta nosi nazwę **prawa Kohlrauscha**. Stała Λ_m° jest **granicznym przewodnictwem molowym**, czyli przewodnictwem molowym przy stężeniu zmierzającym do zera. Stwierdzono, że stała K w większym stopniu zależy od stechiometrii elektrolitu (tj. czy jest on typu MA, czy też M_2A itp.), niż od jego rodzaju. Kohlrausch wykazał również, że stałą Λ_m° można wyrazić jako sumę wkładów pochodzących od poszczególnych jonów (**prawo niezależnej migracji jonów**):

$$\Lambda_m^\circ = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_- \quad (4)$$

gdzie: λ_+ i λ_- , oznaczają molowe przewodnictwo kationów i anionów, natomiast ν_+ i ν_- liczbę kationów i anionów we wzorze stechiometrycznym elektrolitu (np. dla KCl $\nu_+ = \nu_- = 1$, a dla $BaCl_2$ $\nu_+ = 1$, $\nu_- = 2$). Ten prosty wynik, który można zrozumieć przyjmując, że jony poruszają się niezależnie gdy stężenie zmierza do zera, pozwala na określenie granicznego przewodnictwa molowego dowolnego elektrolitu mocnego na podstawie danych tablicowych.

Ponieważ szybkość wędrówki określa szybkość transportu ładunku przez roztwór możemy oczekiwać, że ze wzrostem lepkości roztworu oraz rozmiarów jonów, przewodnictwo roztworu będzie maleć. Dla dużych jonów przewidywania te znajdują potwierdzenie doświadczalne, lecz zależność taka nie jest spełniona dla jonów o niewielkich rozmiarach. Przykładowo, przewodnictwo molowe jonów PO_4^{3-} i $[Fe(CN)_6]^{3-}$ odpowiednio wynoszą 20,7 i 30,3 $mSm^2 mol^{-1}$. Natomiast dla metali alkalicznych maleje od Li^+ do Cs^+ pomimo, że ich promień jonowy rośnie. Paradoks ten można wyjaśnić jeśli uświadomimy sobie, że jony o niewielkich rozmiarach wytwarzają silniejsze pole elektryczne niż jony większe, przeto ulegają one silniejszej solwatacji. Zatem jon o małym promieniu jonowym może posiadać większy promień hydrodynamiczny, gdyż migrując przez roztwór ciągnie on ze sobą więcej cząsteczek rozpuszczalnika.

Widma elektronowe

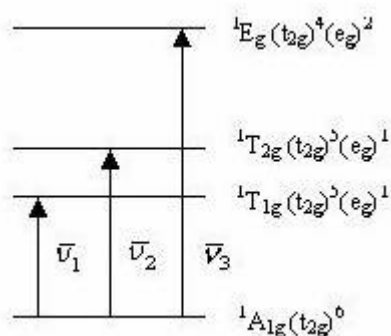
Jednym z rodzajów pasm obserwowanych w widmach elektronowych związków kompleksowych (najczęściej w długofalowej części widma UV-VIS) są pasma odpowiadające przejściom typu d-d, których prostą interpretację podaje teoria pola krystalicznego.

Zgodnie z tą teorią poziom podpowłoki d w polu ligandów ulega rozszczepieniu i tak w polu o symetrii oktaedrycznej rozszczepia się na poziom t_{2g} i poziom e_g . Różnica energii poziomów t_{2g} i e_g oznaczana jest przez wartość Δ . W niektórych podręcznikach stosowane jest oznaczenie $10 Dq$ gdzie Dq jest umowną jednostką energii równą $1/10 \Delta$. Wielkość rozszczepienia Δ zależy od rodzaju jonu centralnego (czynnik g) i rodzaju liganda (czynnik f). (Zakłada się, że czynniki te są od siebie niezależne.)

$$\Delta = f \cdot g \quad (5)$$

Wartość Δ charakteryzuje energię odpychania elektrostatycznego pomiędzy elektronami d jonu centralnego a ligandami, które traktowane są w przybliżeniu jako ładunki punktowe. Parametry rozszczepienia wyznaczane są na ogół empirycznie na podstawie widm elektronowych związków kompleksowych. Kolejność wzrostu parametrów f i g determinuje szereg spektrochemiczny odpowiednio ligandów i jonów centralnych.

Prześledźmy sposób wyznaczania parametru f szeregu spektrochemicznego dla ligandów na podstawie pomiaru widm elektronowych niskospinowych związków kompleksowych kobaltu(III) o ogólnym wzorze $[\text{CoL}_6]^n$. Zgodnie z teorią pola krystalicznego w widmach elektronowych tych kompleksów pojawiają się trzy pasma odpowiadające przejściom typu $d-d$ pomiędzy termami: ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$, ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$ (Rys. 1) Termy uwzględniają oddziaływanie pomiędzy elektronami i łącznie z konfiguracją elektronową jednoznacznie określają stan energetyczny. W stanie podstawowym konfiguracji jonu kobaltu(III) $(t_{2g})^6$ odpowiada term ${}^1A_{1g}$. Konfiguracji w stanie wzbudzonym $(t_{2g})^5(e_g)^1$ termy ${}^1T_{1g}$, ${}^1T_{2g}$, a konfiguracji $(t_{2g})^4(e_g)^2$ term 1E_g . Term 1E_g odpowiada konfiguracji $(t_{2g})^4(e_g)^2$. Ze względu na wysoką wartość energii wzbudzenia do stanu 1E_g pasmo odpowiadające przejściu ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$ może się nie pojawić w zakresie światła widzialnego.



Rys. 1. Schemat przejść elektronowych typu d-d w oktaedrycznych niskospinowych kompleksach o konfiguracji jony centralnego d^6

Położenie najbardziej długofalowego pasma, a więc pasma o najmniejszej energii

${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ pozwala na określenie wartości parametru Δ , gdyż w tym przypadku $\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = \Delta$.

Tak więc na podstawie położenia pierwszego pasma można wyznaczyć wartość Δ i zgodnie ze wzorem (5), przy stałej wartości parametru g dla jonu kobaltu(III), wzrost wartości Δ determinuje wzrost wartości parametru f a zatem szereg spektrochemiczny ligandów.

W przypadku oktaedrycznych związków kompleksowych o mieszanych ligandach typu $ML_nL'_m$ ($n+m=6$) stosuje się regułę uśrednionego otoczenia, zgodnie z którym

$$\Delta_{ML_nL'_m} = \frac{n}{6} \Delta_{ML_6} + \frac{m}{6} \Delta_{ML'_6}; \quad (6)$$

Zakres materiału naukowego

Nomenklatura związków kompleksowych, widma elektronowe związków kompleksowych i ich struktura (rodzaje przejść elektronowych i ich intensywność, reguły wyboru, zasada Francka-Condon); prawo Lamberta-Beera i parametry absorpcji; teoria pola krystalicznego i jej zastosowanie do kompleksów okta- i tetraedrycznych; reguła uśrednionego otoczenia; szeregi spektrochemiczne; przewodnictwo właściwe i równoważnikowe oraz metody ich wyznaczania (zależność od stężenia, prawo Kohlrauscha)

Obowiązująca literatura

1. A. Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej*, PWN W-wa 2002, rozdz. 15.1, 15.2, 15.12.1 i 15.12.2, 33.20.1.
2. A. F. Williams "Chemia nieorganiczna. Podstawy teoretyczne", PWN W-wa 1986, wstęp do rozdz. 4.1 oraz podrozdz. 4.1.1, 4.1.1.1 i 4.1.1.7.
3. S. F. A. Kettle, *Fizyczna chemia nieorganiczna*, PWN W-wa 1999, rozdz. 7.1, 7.2, 7.3, 8.1, 8.9.
4. P. W. Atkins, *Chemia fizyczna*, PWN W-wa 2001, 24.7(a-c).

Odczynniki i przyrządy

[Co(NH₃)₆]Cl₃, [Co(ONO)(NH₃)₅]Cl₂, [Co(NO₂)(NH₃)₅]Cl₂, [Co(H₂O)₆](NO₃)₂, (NH₄)₂CO₃, stęż. NH₃(aq), stęż. HCl, 30% H₂O₂, etanol, 0,5 mol/dm³ HNO₃, 0,1 mol/dm³ NaOH, 0,1 mol/dm³ i 0,001 mol/dm³ KCl, 0,001 mol/dm³ BaCl₂. Kolby miarowe 100 i 500 cm³, zlewki 100 cm³, cylindry miarowe 10 i 100 cm³, krystalizatory 250 cm³, lejek Büchnera, sączek ze spiekem G-3, kolby próżniowe, naczynka wagowe, tryskawka, pręciki szklane, łaźnia wodna, lód, spektrometr Helios λ, kuwety $d = 1$ cm.

Przebieg ćwiczenia

Część 1

Synteza azotanu(V) tetraaminawęglanokobaltu(III) [Co(CO₃)(NH₃)₄]NO₃

Rozpuścić 5 g (NH₄)₂CO₃ w 15 cm³ H₂O i dodać 15 cm³ stężonego NH₃(aq). Roztwór ten wlać do roztworu zawierającego 3,75 g [Co(H₂O)₆](NO₃)₂ w 7,5 cm³ H₂O, mieszając za pomocą pręcika szklanego. Następnie dodać powoli 2 cm³ 30% H₂O₂. Przebrać roztwór do krystalizatora i zagęścić do 20 - 25 cm³ na łaźni wodnej. Podczas odparowywania dodawać małymi porcjami 1,25 g stałego (NH₄)₂CO₃. Zagęszczony roztwór, przesączyć w razie pojawienia się osadu, oziębnić w wodzie z lodem i pozostawić do krystalizacji. W przypadku zmętnienia przed oziębieniem roztwór przesączyć. Po wykrystalizowaniu, purpurowo-czerwony produkt odsączyć. Kryształy [Co(CO₃)(NH₃)₄]NO₃ przemyć na sączku ok. 5 cm³

wody destylowanej oziębionej w wodzie z lodem, a następnie taką samą ilością oziębionego etanolu. Wysuszyć na powietrzu.

Synteza chlorku pentaaminachlorokobaltu(III) $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$

Rozpuścić 2,5 g $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$ w 25 cm³ H₂O i dodać 2,5 - 5 cm³ stężonego HCl aż do uwolnienia całego CO₂. Zbojętnić za pomocą stężonego NH₃(aq), dodać około 2,5 cm³ nadmiaru i ogrzewać 20 min na łaźni wodnej. Tworzy się wówczas kompleks $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$. Roztwór lekko oziębic i dodać 37,5 cm³ stężonego HCl. Ponownie ogrzewać przez 20 - 30 min i obserwować zmianę barwy. Przy oziębieniu do temperatury pokojowej wydzielają się purpurowe kryształy. Kryształy odsączyć na sączku ze spiekem G-3, przemyć małą ilością oziębionej wody destylowanej, a następnie oziębionym etanolem. Wysuszyć w suszarce w 393 K.

Mid-lab

Mid-lab jest częścią ćwiczenia, którą należy wykonać po pierwszej a przed drugą częścią ćwiczenia i należy go przynieść na drugą część i oddać. Na koniec pierwszej części należy skontaktować się z asystentem celem ustalenia co należy zrobić.

Część 2

Pomiar przewodności

Pomiar polega na zmierzeniu przewodności roztworu znajdującego się pomiędzy dwiema elektrodami, do których przyłącza się zmienne napięcie. (Zastosowanie prądu stałego prowadzioby do elektrolizy i polaryzacji elektrod.) Do pomiaru konieczne jest naczynko pomiarowe i konduktometr. Naczynko zaopatrzone jest w dwie elektrody umieszczone w stałej odległości od siebie. Najczęściej pomiar przewodności właściwej realizowany jest w sposób względny tzn. najpierw wyznacza się stałą naczynka (k we wzorze [1]) mierząc przewodność roztworu wzorcowego o określonym stężeniu i znanej przewodności właściwej κ , a następnie na tej podstawie wyznacza się przewodność badanych roztworów.

1. Wyznacz stałą naczynka dla standardowego 0,1 mol/dm³ roztworu KCl, którego wartość przewodności właściwej κ wynosi 0,0111667 cm⁻¹·Ω⁻¹.
2. Zmierz za pomocą konduktometru (instrukcja obsługi przy przyrządzie) przewodność następujących elektrolitów 0,001 mol/dm³ KCl, 0,001 mol/dm³ BaCl₂.

3. Zmierz przewodność świeżo sporządzonych $0,001 \text{ mol/dm}^3$ roztworów $[\text{CoCO}_3(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$ oraz $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$.

Pomiary widm elektronowych

Zarejestruj widma elektronowe w zakresie 350-900 nm następujących roztworów soli:

- a) $0,01 \text{ mol/dm}^3$ $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$ w wodzie
- b) $0,02 \text{ mol/dm}^3$ $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$ w $0,5 \text{ mol/dm}^3$ HNO_3
- c) $0,02 \text{ mol/dm}^3$ $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ w wodzie
- d) $0,02 \text{ mol/dm}^3$ $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ w $0,1 \text{ mol/dm}^3$ NaOH (w czasie nie dłuższym niż 10 min. od sporządzenia roztworu)
- e) roztwór d) zakwaszony kilkoma (ok.10) kroplami stężonego HNO_3

Opracowanie wyników

1. Oblicz wydajność syntezy otrzymanego związku kompleksowego.
2. Narysuj wzory strukturalne otrzymanych jonów kompleksowych.
3. Oblicz przewodność molową roztworu azotanu(V) tetraaminawęglanokobaltu(III). Oszacuj jonową przewodność molową jonu kompleksowego przyjmując, że przewodnictwo molowe jonu azotanowego(V) jest równe jego granicznemu przewodnictwu molowemu, które wynosi $7,14 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Tabela 1

Wzór związku	Stężenie c [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$]	Przewodność L [mS]	Przewodność właściwa κ [$\text{cm}^{-1} \cdot \text{S}$]	Przewodność molowa Λ_m [$\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$]
KCl	0,1			
KCl	0,001			
BaCl ₂	0,001			
$[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$	0,001			
$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	0,001			

4. Przeanalizuj obserwowane zmiany w widmach elektronowych badanych kompleksów i podaj równania odpowiednich reakcji. W oparciu o dostarczone przez asystenta oraz zmierzone widma elektronowe wypełnij Tabelę 2.

Tabela 2

Jon kompleksowy	λ_{\max} [nm]	A	ϵ_{\max} [dm ³ ·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	λ_{\max} [nm]	A	ϵ_{\max} [dm ³ ·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
[Co(NH ₃) ₆] ³⁺						
[Co(ONO)(NH ₃) ₅] ²⁺						
[Co(NO ₂)(NH ₃) ₅] ²⁺						
[Co(CO ₃)(NH ₃) ₄] ⁺						
produkt reakcji b)						
[CoCl(NH ₃) ₅] ²⁺						
produkt reakcji d)						
produkt reakcji e)						

5. W oparciu o podane w Tabeli 3 wartości czynników f dla poszczególnych ligandów oraz stosując wzór [5] oblicz wartość Δ_o^{obl} dla podanych w Tabeli 4 jonów kompleksowych korzystając z przybliżenia średniego otoczenia (wartość g dla jonu Co³⁺ wynosi 18,2·10³ cm⁻¹). Wyniki zestaw w Tabeli 4.

Tabela 3

Ligand	f
Cl ⁻	0.78
OH ⁻	0.91
ONO ⁻	0.91
H ₂ O	1.00
NH ₃	1.25
NO ₂ ⁻	1.35

Tabela 4

Jon kompleksowy	$\bar{\nu}_{\max} = \Delta_o^{\text{exp}}$	Δ_o^{obl}
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$		
$[\text{Co}(\text{OH})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$		
$[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$		
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$		
$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$		
$[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$		

- Ułóż szereg spektrochemiczny ligandów w oparciu o doświadczalne wartości Δ_o^{exp} z Tabeli 4 i porównaj go z szeregiem literaturowym. Skomentuj uzyskany wynik.
- Porównaj położenie pasm w widmach elektronowych badanych tetraaminakompleksów kobaltu(III) z danymi spektralnymi dla podanych niżej jonów:

Tabela 5

Jon kompleksowy	λ_{\max} [nm]	λ_{\max} [nm]
cis - $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$	510	355
cis - $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$	495	357
$[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$		
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$		

Wyniki objaśnij opierając się na szeregu spektrochemicznym (f dla $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ wynosi 0,99 a dla **en** wynosi 1,28).