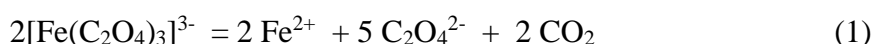


6. Właściwości tris(szczawiano)żelazianu(III) potasu

Związek $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$ należy do grupy kompleksów zwanych chelatami. Ligandy w tych związkach są dwu lub wielomiejscowe (kleszczowe), co wpływa na dużą trwałość tych połączeń. Jon szczawianowy jest ligandem dwumiejscowym, tworzącym pierścienie pięcioczłonowe, a liczba koordynacyjna jonu centralnego w kompleksie wynosi 6.

Związek ten wykazuje właściwości fotochemiczne. Absorpcja światła o długości fali mniejszej od 550 nm wywołuje przeniesienie elektronu z liganda do jonu centralnego, powodując jego redukcję i rozkład kompleksu, co sumarycznie przedstawia równanie reakcji



Chociaż mechanizm tej reakcji jest skomplikowany, istnieje ścisła relacja pomiędzy liczbą kwantów światła absorbowanego przez układ a liczbą powstających jonów Fe^{2+} . Tak więc wydajność kwantowa procesu, Φ , zdefiniowana jako

$$\Phi = \frac{\text{liczba cząsteczek ulegających zmianom}}{\text{liczba pochłoniętych kwantów promieniowania}}$$

Jest wielkością stałą w szerokim zakresie długości fal od 250 do 400 nm ($\Phi = 1,21$). Dzięki tej właściwości układu, tris(szczawiano)żelazian(III) potasu może być stosowany do pomiaru natężenia światła (aktynometr Parkera – Hatcharda).

Celem ćwiczenia jest otrzymanie tris(szczawiano)żelazianu(III) potasu, wykazanie właściwości fotochemicznych jonu $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ oraz wyznaczenie natężenia wybranego źródła światła.

Zakres materiału naukowego

Związki kompleksowe (m.in. budowa przestrzenna kompleksów, efekt chelatowy). Procesy fotofizyczne i fotochemiczne. Fotochemiczna reakcja jonu $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$. Wydajność kwantowa. Chemia związków żelaza. Prawo Lamberta-Beera. Proces fotograficzny (AgBr, cyjanotypia).

Obowiązująca literatura

1. Paszyc S.: Podstawy fotochemii, PWN, Warszawa 1981, rozdz. 1 i 3
2. Stasicka Z.: Procesy fotochemiczne w środowisku, Wydawnictwo UJ 2001, rozdz. 3.1-3.3, 4.4

3. Wydanie zbiorowe: Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 1980, rozdz. 27.2, 27.13.

Literatura uzupełniająca

1. Bielański A.: Podstawy chemii nieorganicznej, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002, rozdz. 15.1, 15.5- 15.15.7, 33.1, 33.12, 35·10

Odczynniki, naczynia i przyrządy

$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (sól Mohra), 2 mol/dm³ H_2SO_4 , 1 mol/dm³ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 3% H_2O_2 , etanol (95 %), 0,03 mol/dm³ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 0,1 % roztwór 1,10-fenantroliny w 0,1 mol/dm³ HCl , 0,1 % roztwór fenantroliny w wodzie, roztwór buforowy (600 cm³ CH_3COONa , 360 cm³ 0,5 mol/dm³ H_2SO_4 rozcieńczone do 1 dm³), zlewki (50 i 100 cm³), lejek szklany, szalka Petriego, szkiełko zegarkowe, pręcik szklany, probówki, lejek ze spiekem szklanym, pipeta miarowa (5 cm³), termometr (0 – 100°C), trójnóg, siatka azbestowa, palnik, pęseta, suszarka, bibuła, wagosuszarka Radwag WPS210s, spektrofotometr.

Przebieg ćwiczenia

Ćwiczenie jest zaplanowane jako dwuczęściowe. W pierwszej syntezuje się związek światłoczuły, którego właściwości bada się i wykorzystuje w drugiej części. Na każdym etapie należy dokładnie notować sposób przeprowadzania doświadczenia oraz obserwacje (np. zmiana zabarwienia roztworu, powstanie osadu, rozpuszczalność związków, wydzielanie się gazów itp.).

Część I

Otrzymywanie szczawianu żelaza(II), FeC_2O_4

Do małej zlewki wlać 15 cm³ wody, dodać 8 kropeł 2 mol/dm³ H_2SO_4 i ogrzać do temperatury ok. 60°C. W tak przygotowanym roztworze rozpuścić 5 g soli Mohra, a następnie do gorącego roztworu wlać powoli, ciągle mieszając, 20 cm³ kwasu szczawowego. Całość ogrzać do wrzenia, mieszając przez cały czas pręcikiem szklanym, aby zapobiec przegrzaniu cieczy. Po zakończeniu ogrzewania poczekać, aż żółty osad szczawianu żelaza(II) opadnie na dno zlewki. Następnie roztwór zlać z nad osadu, przesącz odrzucić, a osad przemyć przez dekantację trzema porcjami po 20 cm³ gorącej wody destylowanej.

Otrzymywanie uwodnionego tris(szczawiano)żelazianu(III) potasu

4 g $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ rozpuścić w 12 cm³ wody, ogrzać do temperatury około 40°C i wlać do zlewki z otrzymanym uprzednio osadem szczawianu żelaza(II). Utrzymując przez cały czas temperaturę w pobliżu 40°C, dodawać powoli 20 cm³ 3 % roztworu H_2O_2 . Doprowadzić następnie roztwór do wrzenia (strąca się nieco brunatnego osadu $Fe_2O_3(aq)$). Do gotującego się roztworu wlać 5 cm³ 1 mol/dm³ roztworu kwasu szczawowego, a następnie po kropli dodać jeszcze około 3 cm³ tego kwasu, aż otrzyma się klarowny roztwór barwy zielonej. Przez cały czas ciecz powinna mieć temperaturę bliską wrzenia.

Gorący roztwór przesączyć przez twardy sączek i do przesączu dodać 10 cm³ etanolu. Zlewkę przykryć szkiełkiem, odstawić w zaciemnione miejsce i ochłodzić w mieszaninie wody z lodem. Po wykrystalizowaniu tris(szczawiano)żelazianu(III) potasu zlać roztwór z nad osadu, a następnie przemyć osad, kilkakrotnie, przez dekantację małymi porcjami wody (całkowita objętość nie powinna przekroczyć 10 cm³), a następnie dodać do niego 10 cm³ etanolu, wymieszać i sączyć przez lejek ze spiekim szklanym. Osad przemyć na sączku etanolem (5 cm³). Kryształy o barwie zielonej suszyć w temperaturze pokojowej, a następnie zważyć i obliczyć wydajność reakcji. Otrzymany kompleks przechowywać w ciemnym słoiku, a dalsze doświadczenia wykonywać w świetle rozproszonym, z dala od jasnego źródła światła.

Mid-lab

1. Wyprowadzić wskazaną przez asystenta zależność (analiza, wykres).
2. Znaleźć stałe trwałości kompleksu żelaza(II) i żelaza (III) z potencjalnymi ligandami (szczawianowy, tiocyjanianowy, fenantrolinowy).
3. Przynieść negatywy czarno-białe (i ewent. kolorowe) lub wydruki na foli.

Część II

1. Oznaczanie ilości wody krystalizacyjnej

Zważyć całość preparatu. Oznaczenie wody krystalizacyjnej w uwodnionym tris(szczawiano)żelazianie(III) potasu należy wykonać przy użyciu wagosuszarki (urządzenia rejestrującego zmiany masy badanego preparatu w czasie suszenia) zgodnie z instrukcją znajdującą się przy aparacie.

2. Wyznaczanie stężenia jonów Fe^{2+} w naświetlonym roztworze $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Sporządzić $0,010 \text{ mol/dm}^3$ roztwór (50 cm^3) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. W małej zlewce umieścić $10\text{-}20 \text{ cm}^3$ tego roztworu - tyle, aby wysokość słupa cieczy była przynajmniej 1 cm (objętość wyznaczyć dokładnie). Naświetlać lampą kwarcową zadany czas ($0\text{-}5 \text{ min.}$). Następnie dodać 2 cm^3 buforu octanowego, wymieszać i odmierzyć odpowiednią ilość roztworu do kolbki miarowej (50 cm^3) tak, aby rozcieńczenie wahało się od 25 do 100 razy (w zależności od długości czasu naświetlania). Dodać 10 cm^3 $0,1 \%$ roztworu 1,10-fenantroliny, uzupełnić wodą destylowaną do kreski i pozostawić na pół godziny. Zmierzyć widmo elektronowe tak sporządzonego roztworu w zakresie widzialnym. Zanotować istotne wartości absorbancji.

3. Reakcje charakterystyczne naświetlonych i nienaświetlonych roztworów $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

W trzech próbkach umieścić po około 3 cm^3 uprzednio sporządzonego roztworu $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. Dodać do jednej 2 cm^3 $0,03 \text{ mol/dm}^3$ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, do drugiej 2 cm^3 $0,1 \%$ roztworu 1,10-fenantroliny w $0,1 \text{ mol/dm}^3$ HCl, do trzeciej 2 cm^3 NH_4SCN . Jedna osoba chowa zestaw do szafki, pozostałe umieszczają w miejscach o zróżnicowanym naświetleniu. Po ok. godzinie zanotować obserwacje porównując wszystkie zestawy. Dodatkowo do jednej próbki dodać kolejno notując obserwacje: $0,5 \text{ cm}^3$ FeCl_3 , 3 krople 1,10-fenantroliny, 2 krople NH_4SCN , ok. 3 cm^3 kwasu szczawowego.

4. Sporządzanie światłoczułej kliszy

Rozpuścić ok. 2 g $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ w 50 cm^3 wody. Roztwór przelać do kuwety i zanurzyć w nim bibułę nieco większą od negatywu. Wyjąć i pozostawić przez chwilę w pozycji pionowej do spłynięcia roztworu, a następnie wysuszyć w suszarce w temperaturze 60°C . Na wyschniętym krążku umieścić nieprzezroczyste przedmioty lub kliszę i wystawić na działanie światła słonecznego (ok. 30 min) lub lampy kwarcowej ($2\text{-}5 \text{ min}$ – do optymalizacji). Po naświetleniu umieścić krążek w kuwecie z 25 cm^3 $0,03 \text{ mol/dm}^3$ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ lub $0,1 \text{ mol/dm}^3$ AgNO_3 . Następnie bibułę zanurzyć w szalce Petriego z destylowaną wodą i wysuszyć ponownie w suszarce. Otrzymany negatyw dołączyć do sprawozdania.

Opracowanie wyników

1. Podaj równania reakcji zachodzących kolejno podczas otrzymywania tris(szczawiano)żelazianu(III) potasu. Oblicz stechiometryczną ilość jonów szczawianowych potrzebnych do skompleksowania żelaza(III) i porównaj ją z ilością w przepisie.
2. Wyznacz liczbę cząsteczek wody w otrzymanym produkcie. Podaj wydajność przeprowadzonej syntezy (wraz z obliczeniami).
3. Podaj równania reakcji zachodzących podczas:
 - a) naświetlania kliszy (bibuły) zanurzonej w roztworze $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$,
 - b) wywoływania naświetlonej kliszy.
4. Narysuj wzór strukturalny kompleksu Fe(II) z 1,10-fenantroliną.
5. Korzystając z prawa Lamberta-Beera i wiedząc, że molowy współczynnik absorpcji, epsilon, dla kompleksu Fe(II) z 1,10-fenantroliną (przy $\lambda = 510 \text{ nm}$) wynosi $11,1 \times 10^3 \text{ dm}^3/(\text{mol cm})$, oblicz stężenie żelaza(II) w naświetlonym roztworze. Na podstawie analizy zmiany stężenia tris(szczawiano)żelazianu(III) w czasie wyznacz natężenie światła lampy.
6. Podaj równania reakcji, które zaszły w próbówce z $FeCl_3$, sformułuj wnioski i wykorzystaj je do interpretacji obserwacji w naświetlanych probówkach.
7. Podaj przykład innej reakcji fotochemicznej. Opisz i zilustruj odpowiednim równaniem reakcji.