

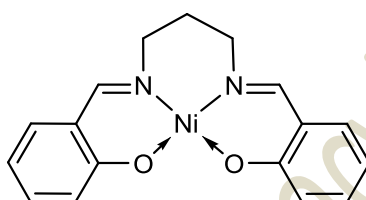
ĆWICZENIE III

Geometria i trwałość związków kompleksowych na przykładzie kompleksu niku(II) z ligandami typu zasad Schiffa;

określanie stechiometrii metodą Joba

Odczynniki chemiczne

[Ni(salpd)]; chloroform (MM = 72,83 [g·mol⁻¹], d = 1,4 [g·cm⁻³]); pirydyna (MM = 71.9 [g·mol⁻¹], d = 0.978 [g·cm⁻³]);



Ni(salpd)]

aldehyd *N,N*-disalicylowy-1,3-propanodiiminaniku(II)

Szkło i sprzęt laboratoryjny

- 2 kolby miarowe (50 mL), buteleczki (penicylinówki) z korkiem (11 sztuk), marker do oznaczeń, kuwety kwarcowe, pipety, płuczka z wodą, płuczka z chloroformem, waga analityczna, spekol,

Pomiary spektroskopowe – metoda Joba

1. Przygotować 50 ml izomeru [Ni(salpd)] (MW = 339 g·mol⁻¹) o stężeniu 13,5 mM zalewając ilościowo naważkę chloroformem (**roztwór-M**) – zgodnie z procedurą zamieszczoną w ramce poniżej.
2. Przygotować 50 ml 12,5 mM roztworu pirydyny zalewając ilościowo naważkę chloroformem (**roztwór-L**) – zgodnie z procedurą zamieszczoną w ramce poniżej.

Przykładowa procedura przygotowania naważki (wagowo):

masa kolbki: $m_k = 12.4555 \text{ g}$
masa kolbki ze związkiem: $m_k + m_z = 12.4593 \text{ g}$
masa kolbki z rozpuszczalnikiem: $m_k + m_z + m_{\text{rozpuszczalnik}} = 22.4633 \text{ g}$
masa molowa substancji: $425,56 \text{ g/mol}$

$$c_{\text{soli}} = \frac{[(m_z + m_k) - m_k] d_{\text{rozpuszczalnika}} 1000}{M \{(m_z + m_k + m_{\text{rozpuszczalnika}}) - (m_z + m_k)\}}$$

3. Przygotować serię 11 roztworów zgodnie z tabelą:

Lp	kompleks (M) [cm ³]	pirydyna (L) [cm ³]	x _M	x _L	A ^(600 nm)	A _{ML} ^(600 nm)
1	5,0	0,0			A _M =	—
2	4,5	0,5				
3	4,0	1,0				
4	3,5	1,5				
5	3,0	2,0				
6	2,5	2,5				
7	2,0	3,0				
8	1,5	3,5				
9	1,0	4,0				
10	0,5	4,5				
11	0,0	5,0			A _L =	—

4. Włączyć spekol 10 minut przed pomiarem.
5. Skalibrować spekol na pustą kuwetę ustawiając długość fali 600 nm.
6. Wlać do kuwety ok. 2 cm³ pierwszego roztworu, kuwetę umieścić w spekolu, zamknąć klapę i zarejestrować wartość absorbancji.
7. Wyjąć kuwetę, wylać roztwór, przemyć kuwetę wodą, przepłukać acetonem, a następnie osuszyć za pomocą fenu.

8. Do suchej kuwety wlać 2 cm³ kolejnego roztworu i powtórzyć procedurę opisaną w punktach 6-7. Postępować w taki sam sposób mierząc absorbancję pozostałych 9 roztworów.
9. Uzyskane wyniki zamieścić w tabeli.

STOSOWAĆ KUWETY KWARCOWE ZE WZGLĘDU NA CHLOROFORM.

Opracowanie wyników

1. Wypełnić tabelę.
2. Na podstawie uzyskanych wyników wykreślić tzw. *krzywe Joba*, czyli zależność absorbancji (A_{ML}) od ułamka molowego pirydyny (x_L).
3. W celu obliczenia absorbancji kompleksu (A_{ML}) zastosować poniższą zależność:

$$A_{ML} = (A_{mierzona}) - [(A_M(1 - x_L) + (A_L x_L))]$$

4. Wyznaczyć punkt przecięcia *krzywych Joba* przez ekstrapolację obu dolnych odcinków krzywej do punktu przecięcia.
5. Znając współrzędne punktu przecięcia wyznaczyć ilość równoważnych cząsteczek pirydyny przyłączonych do kompleksu [Ni(salpd)].
6. Określić prawdopodobną stechiometrię powstałego kompleksu, podać jego nazwę oraz strukturę.

Literatura

1. Wilkinson G.; Gillard R.D.; McClevery J.A., *Comprehensive Coordination Chemistry*; Pergamon Press, Oxford, **1:1-31**; **2:23**; **4:817** (1987).
2. Butler I.S.; Harrod J.F., *Inorganic Chemistry*; Benjamin/Cummings, Redwood City, Ca, 189ff (1989).
3. Nakamoto K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; Wiley, New York (1997).
4. Huheey J.E., *Inorganic Chemistry*, 3rd Ed.; Harper & Row: New York, 524 (1983).
5. Cotton, F.A. Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th edn., Wiley: New York (1988).
6. Huheey, J.E., Keiter, E.A., Keiter, R.L. *Inorganic Chemistry – Principles of Structure and Reactivity*, 4th edn. HarperCollins: New York (1993).
7. Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A. *Principles of Instrumental Analysis*, 5th edn. Saunders: Philadelphia, PA, Chap. 17 (1998).

8. Drago, R. S. *Physical Methods in Inorganic Chemistry*. Reinhold Publishing Corporation: New York (1965).
9. Vollhardt, K. P. C. *Organic Chemistry*. Freeman: New York, Chap. 17 (1987).
10. Jeewoth, T., Bhowon, M. G., Wah, H. L. K. *Transition Metal Chem.*, **24**:445–448, (1999).
11. Job, P. *Ann. Chim.* **9**:113, (1928).
12. Bailar, J.C. (ed.). *Chemistry of Coordination Compounds*. Reinhold: New York (1956).
13. Angelici, R. J. *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry—A Laboratory Manual*, 3rd edn. University Science Books: Sausalito, CA (1999).

Pracownia specjalizacyjna 2011