

UNIwersytet IM. ADAMA MICKIEWICZA W POZNANIU

# **Synteza materiałów specjalnych**

## **Ćwiczenia laboratoryjne**

skrypt przeznaczony dla studentów studiów licencjackich  
na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Opracowanie:

Paweł Piszora

Zbigniew Hnatejko

Redakcja:

Paweł Piszora

POZNAŃ 2007

|  |    |
|--|----|
| Wprowadzenie   | 5  |
| Regulamin Pracowni   | 6  |
| Warunki uzyskania zaliczenia   | 8  |
| Obowiązująca literatura  | 8  |
| Bezpieczeństwo pracy na pracowni   | 10 |
| Ćwiczenie Nr <b>1</b>  |    |
| Siarczan i octan chromu (II)   | 12 |
| Ćwiczenie Nr <b>2</b>  |    |
| Pochodne acetyloacetonianowe   | 14 |
| Ćwiczenie Nr <b>3</b>  |    |
| Kompleksy wysoko- i niskospinowe   | 17 |
| Ćwiczenie Nr <b>4</b>  |    |
| Kompleks aldehydu salicylowego z litem   | 19 |
| Ćwiczenie Nr <b>5</b>  |    |
| Octan miedzi $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$   | 21 |
| Ćwiczenie Nr <b>6</b>  |    |
| Nadprzewodnik wysokotemperaturowy $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$<br>i szczawian tytanu(IV) $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ | 23 |
| Ćwiczenie Nr <b>7</b>  |    |
| Otrzymywanie tlenków żelaza i glinu ze szczawianów   | 25 |
| Ćwiczenie Nr <b>8</b>  |    |
| Preparatyka $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$   | 27 |

|  |                                       |    |
|--|---------------------------------------|----|
| Ćwiczenie Nr   | <b>9</b>                              |    |
| Winian antymonylu - potasu   | $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 1/2H_2O$       | 29 |
| Ćwiczenie Nr   | <b>10</b>                             |    |
| Molibdenianofosforan amonu   | $(NH_4)_3P(Mo_3O_{10})_4 \cdot 3H_2O$ | 31 |
| Ćwiczenie Nr   | <b>11</b>                             |    |
| Zasadowy octanu berylu i nadtlenek baru  | $Be_4O(O_2CCH_3)_6$ i $BaO_2$         | 33 |
| Ćwiczenie Nr   | <b>12</b>                             |    |
| Alun amonowo – glinowy   | $(NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$       | 35 |
| Ćwiczenie Nr   | <b>13</b>                             |    |
| Związki niklu  |                                       | 37 |
| Ćwiczenie Nr   | <b>14</b>                             |    |
| Tlenek itru i prazeodymu –   | $Y_2O_3$ i $Pr_7O_{11}$               | 39 |
| Ćwiczenie Nr   | <b>15</b>                             |    |
| Nanomateriały ceramiczne do wytwarzania baterii litowych wielokrotnego ładowania |                                       | 42 |
| Ćwiczenie Nr   | <b>16</b>                             |    |
| Otrzymywanie ferrytu litu z cytrynianowych prekursorów                           |                                       | 44 |
| Ćwiczenie Nr   | <b>17</b>                             |    |
| Materiały elektroceramiczne i półprzewodniki magnetyczne na bazie ZnO            |                                       | 46 |
| Ćwiczenie Nr   | <b>18</b>                             |    |
| Wersenian sodowo – nikłowy –   | $Na_2NiY$                             | 48 |

|   |  |  |  |
|---|--|--|--|
| Ćwiczenie Nr  | <b>1</b>   | <b>9</b>                                     |  |
| Sole podwójne   | $\text{KCuCl}_3$   | i  | $2\text{KCl} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 51 |
| Ćwiczenie Nr  | <b>2</b>   | <b>0</b>                                     |  |
| 8-hydroksychinolinian   | glinu i cynku  | $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ | i $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ 52              |
| Ćwiczenie Nr  | <b>2</b>   | <b>1</b>                                     |  |
| Tiocyanian miedzi(I) i siarczan tetraaminamiedzi(II)            | $\text{Cu}_2(\text{SCN})_2$  | i  | $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 54                     |
| Ćwiczenie Nr  | <b>2</b>   | <b>2</b>                                     |  |
| Benzoosan miedzi i salicylan niku                               | $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2\text{Cu}$                        | i  | $(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2\text{Ni}$ 56             |
| Ćwiczenie Nr  | <b>2</b>   | <b>3</b>                                     |  |
| Azotek boru, BN   |  |  | 58   |
| Ćwiczenie Nr  | <b>2</b>   | <b>4</b>                                     |  |
| Metanadjodan potasu   | $\text{KIO}_4$   |  | 60   |
| Ćwiczenie Nr  | <b>2</b>   | <b>5</b>                                     |  |
| Tlenek niku(II), NiO  |  |  | 62   |
| Ćwiczenie Nr  | <b>2</b>   | <b>6</b>                                     |  |
| Synteza poli- i heteropolizwiązków wolframu, molibdenu i wanadu |  |  | 64   |
| Ćwiczenie Nr  | <b>2</b>   | <b>7</b>                                     |  |
| Peroksoboran sodowy   | $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ |  | 71   |

## **Wprowadzenie**

**„Synteza materiałów specjalnych” to skrypt przeznaczony dla studentów III roku studiów licencjackich na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.**

Celem ćwiczeń jest całkowicie samodzielne wykonanie preparatów pozwalające na zapoznanie się z wybranymi technikami stosowanymi w syntezie nieorganicznej, oraz niektórymi problemami syntezy materiałów specjalnych. Ćwiczenia dobrano tak, aby pod względem trudności wykonania stanowiły kontynuację i rozszerzenie kursu chemii nieorganicznej.

Czystość otrzymanych związków jest sprawdzana poprzez analizę chemiczną, termograwimetryczną, rentgenowską i spektroskopową. Opisy ćwiczeń pozbawione są często szczegółów dotyczących ilości używanych substancji chemicznych, co zmusza studentów do samodzielnego wyznaczenia ilości substratów niezbędnych do uzyskania ilości końcowego produktu określonej przez prowadzącego ćwiczenia. Wielokrotnie również optymalizację warunków syntezy pozostawia się w gestii studenta wykonującego ćwiczenie. Jednakże **nie dopuszcza się** dokonywania jakichkolwiek zmian w przebiegu ćwiczenia bez każdorazowej konsultacji z prowadzącym. Duża samodzielność i możliwość podejmowania decyzji prowadzi do samodzielnego zdobywania niezbędnej wiedzy teoretycznej i zwiększenia odpowiedzialności za przebieg eksperymentu.

Zasadniczym celem skryptu jest dostarczenie studentom podstawowych informacji ułatwiających osiągnięcie założonych celów preparatywnych.

## **Podziękowania**

Autorzy dziękują dr S. Butowi, dr M. Majchrzakowi i dr K. Staninskiemu za praktyczną weryfikację wybranych ćwiczeń.

## **Regulamin Pracowni**

Obecność na zajęciach jest obowiązkowa. Nieobecność należy usprawiedliwić przez okazanie zwolnienia lekarskiego najpóźniej w okresie dwóch tygodni po terminie zajęć. Inne usprawiedliwienia powinny być przekazane kierownikowi pracowni w terminie poprzedzającym absencję.

Każdej parze studentów przydzielona jest szafka z podstawowym zestawem sprzętu. Odpowiedzialność za sprzęt studenci przejmują przez podpisanie rewersu. Niezbędne do pracy dodatkowe wyposażenie pobierane jest również na bieżąco za pozostawieniem rewersu.

Warunkiem koniecznym do rozpoczęcia zajęć laboratoryjnych jest odbycie krótkiego kursu z zakresu bezpieczeństwa i higieny pracy. Każdego studenta obowiązuje zdanie kolokwium z zasad BHP.

Przed rozpoczęciem całego cyklu zajęć laboratoryjnych obowiązuje zaliczenie kolokwium z podstawowych pojęć chemicznych w zakresie określonym na pierwszych zajęciach przez prowadzącego.

Każde ćwiczenie rozpoczyna się sprawdzeniem znajomości teoretycznych i praktycznych zagadnień dotyczących wykonywanych preparatów oraz stosowanych metod analitycznych

W czasie przebywania w pracowni student zobowiązany jest do noszenia fartucha i okularów ochronnych. Ich brak może spowodować usunięcie studenta z pracowni bez możliwości kontynuacji ćwiczenia.

Zabrania się na pracowni spożywania posiłków, picia napojów, palenia tytoniu oraz używania telefonów komórkowych.

Należy zachować szczególną ostrożność przy korzystaniu z urządzeń elektrycznych. Otoczenie źródła prądu powinno być utrzymane w stanie suchym. Nie wolno włączać i wyłączać urządzeń elektrycznych mokrymi rękoma.

Wszystkie uszkodzenia sprzętu i wadliwie działające urządzenia należy niezwłocznie zgłaszać prowadzącemu zajęcia lub obsłudze laboratoryjnej.

Przed przystąpieniem do wykonywania ćwiczenia student jest zobowiązany zapoznać

się z kartami charakterystyk stosowanych odczynników, traktując szczególną uwagą problemy dotyczące bezpieczeństwa pracy z tymi substancjami.

## **Warunki uzyskania zaliczenia**

- ✓ Każde ćwiczenie oceniane jest w pięciopunktowej skali ocen za wiedzę teoretyczną i trzypunktowej za wykonanie ćwiczenia.
- ✓ W przypadku braku wystarczającej wiedzy związanej z wykonaniem ćwiczenia prowadzący jest upoważniony nie dopuścić studenta do jego wykonania.
- ✓ Każdorazową podstawą zaliczenia ćwiczenia jest wykonanie wszystkich postawionych w ćwiczeniu zadań oraz przedstawienie wyników w formie protokołu.
- ✓ Student zobowiązany jest przedstawić rezultaty swojej pracy – preparaty, wyniki analiz, rezultaty wykonanych pomiarów IR, UV-Vis, XRD itp. wraz z interpretacją.
- ✓ Opracowanie ćwiczenia w formie protokołu należy przedstawić prowadzącemu w terminie najpóźniej dwóch tygodni od jego wykonania. Dalsze opóźnienie spowoduje odjęcie punktów za wykonanie ćwiczenia.
- ✓ Warunkiem zaliczenia jest otrzymanie 60% z maksymalnej możliwej do uzyskania ilości punktów.
- ✓ Skala ocen określająca wymogi dla uzyskania poszczególnych ocen, oraz ilość obowiązujących ćwiczeń podawana jest na pierwszych zajęciach danego cyklu.
- ✓ Długotrwała usprawiedliwiona nieobecność pozwala prowadzącemu wyznaczyć studentowi dodatkowe jedno zadanie w formie opracowania pisemnego.
- ✓ Nie ma możliwości odrabiania nieobecności.

## Obowiązująca literatura

Przygotowanie się do zajęć wymaga prześledzenia niejednokrotnie zagadnień z kilku podręczników. Przy każdym opisie ćwiczenia znaleźć można skrót literowy wskazujące zalecaną literaturę. Przykładowo skrót CW 317 oznacza, że przydatny rozdział znajduje się na 317 stronie podręcznika *F. A. Cotton, G. Wilkinson, P. L. Gaus, Chemia nieorganiczna. Podstawy. PWN Warszawa 1995*. Choć lista podręczników nie wyczerpuje wszystkich możliwości wyszukania danego zagadnienia to jednak powinna ułatwić samodzielne docieranie do potrzebnych informacji. Ponadto przygotowanie się do pewnych ćwiczeń wymaga dodatkowo sięgnięcia po oryginalne pozycje literaturowe wymienione na końcu spisu, bądź też zalecone przez prowadzącego ćwiczenie.

Zalecane podręczniki:

|  |   |  |                              |                             |
|--|---|--|------------------------------|-----------------------------|
| <b>AB1</b><br><b>AB2</b><br><b>AB3</b> | <i>A. Bielański</i>                           | <i>Podstawy chemii nieorganicznej t.1-3</i>          | <i>PWN</i>                   | <i>Warszawa 2004</i>        |
| <b>AW</b>                              | <i>A. F. Wells</i>                            | <i>Strukturalna chemia nieorganiczna</i>             | <i>PWN</i>                   | <i>Warszawa 1993</i>        |
| <b>B1</b><br><b>B2</b>                 | <i>A. Bielański</i>                           | <i>Podstawy chemii nieorganicznej t.1-2 wyd. V</i>   | <i>PWN</i>                   | <i>Warszawa 2005</i>        |
| <b>CW</b>                              | <i>F. A. Cotton, G. Wilkinson, P. L. Gaus</i> | <i>Chemia nieorganiczna. Podstawy</i>                | <i>PWN</i>                   | <i>Warszawa 1995</i>        |
| <b>CW2</b>                             | <i>F.A. Cotton, G. Wilkinson,</i>             | <i>Advanced inorganic chemistry</i>                  | <i>John Wiley &amp; Sons</i> | <i>New York 1998</i>        |
| <b>ES</b>                              | <i>E. Szyszko</i>                             | <i>Instrumentalne metody analityczne</i>             | <i>PZWL</i>                  | <i>Warszawa 1982</i>        |
| <b>FP</b>                              | <i>Z. Floriańczyk, S. Penczek</i>             | <i>Chemia polimerów t.3</i>                          | <i>OW PW</i>                 | <i>Warszawa 1998</i>        |
| <b>GM</b>                              | <i>J. Galecki, M. Michalski</i>               | <i>Chemia ogólna i nieorganiczna</i>                 | <i>WSiP</i>                  | <i>Warszawa 1968</i>        |
| <b>GW</b>                              | <i>G. W. Ewing</i>                            | <i>Metody instrumentalne w analizie elementarnej</i> | <i>PWN</i>                   | <i>Warszawa 1980</i>        |
| <b>HS</b>                              | <i>C. E. Housecroft, A. G. Sharpe</i>         | <i>Inorganic Chemistry</i>                           | <i>Pearson Education</i>     | <i>Harlow-England, 2001</i> |
| <b>JA</b>                              | <i>L. Jones, P. Atkins</i>                    | <i>Chemia ogólna, cząsteczki, materia, reakcje</i>   | <i>PWN</i>                   | <i>Warszawa 2004</i>        |
| <b>KL1</b><br><b>KL2</b>               | <i>L. Kolditz</i>                             | <i>Chemia nieorganiczna t.1-2</i>                    | <i>PWN</i>                   | <i>Warszawa 1994</i>        |
| <b>KS</b>                              | <i>A.L.Kowal, M.Świdorska-Bróz</i>            | <i>Oczyszczanie wody</i>                             | <i>PWN</i>                   | <i>Warszawa 1996</i>        |
| <b>LE</b>                              | <i>J. D. Lee</i>                              | <i>Związła chemia nieorganiczna</i>                  | <i>PWN</i>                   | <i>Warszawa 1994</i>        |
| <b>MM1</b>                             | <i>J. Minczewski, Z. Marczenko</i>            | <i>Chemia analityczna t.2</i>                        | <i>PWN</i>                   | <i>Warszawa 1998</i>        |
| <b>MM2</b>                             | <i>J. Minczewski, Z. Marczenko</i>            | <i>Chemia analityczna t.3</i>                        | <i>PWN</i>                   | <i>Warszawa 1998</i>        |



|            |                                   |   |  |                          |
|------------|-----------------------------------|---|--|--------------------------|
| <b>MR</b>  | <i>G. Marr,<br/>B. W. Rockett</i> | <i>Practical Inorganic<br/>Chemistry</i>  | <i>Van Nostrand<br/>Reinhold<br/>Company</i> | <i>London 1972</i>       |
| <b>NB</b>  | <i>J.Nawrocki, S.Biłożor</i>      | <i>Uzdatnianie wody</i>   | <i>PWN</i>                                   | <i>Warszawa<br/>2000</i> |
| <b>McM</b> | <i>J. McMarry</i>                 | <i>Chemia Organiczna</i>  | <i>PWN</i>                                   | <i>Warszawa<br/>2003</i> |
| <b>PWA</b> | <i>P.W.Atkins</i>                 | <i>Chemia fizyczna</i>  | <i>PWN</i>                                   | <i>Warszawa<br/>2001</i> |
| <b>SP</b>  | <i>S. Paszyc</i>                  | <i>Podstawy fotochemii</i>  | <i>PWN</i>                                   | <i>Warszawa<br/>1983</i> |
| <b>ST</b>  | <i>B. Staliński</i>               | <i>Magnetochemia</i>  | <i>PWN</i>                                   | <i>Warszawa<br/>1966</i> |
| <b>SZ</b>  | <i>A. Szymański</i>               | <i>Mineralogia techniczna</i>   | <i>PWN</i>                                   | <i>Warszawa<br/>1997</i> |
| <b>TG</b>  | <i>T. W. Gouw</i>                 | <i>Nowoczesne metody<br/>instrumentalne anlizy</i>  | <i>PWNT</i>                                  | <i>Warszawa<br/>1976</i> |
| <b>WC</b>  | <i>W. Charewicz</i>               | <i>Pierwiastki ziem<br/>rzadkich, surowce,<br/>technologie,<br/>zastosowania</i>          | <i>WNT</i>                                   | <i>Warszawa<br/>1990</i> |
| <b>WH</b>  | <i>W. Hermanowicz</i>             | <i>Chemia sanitarna</i>   | <i>Arkady</i>                                | <i>Warszawa<br/>1984</i> |
| <b>WS1</b> | <i>W. Szczepaniak</i>             | <i>Metody instrumentalne<br/>w analizie chemicznej i<br/>badaniach<br/>strukturalnych</i> | <i>WN UAM</i>                                | <i>Poznań 1984</i>       |
| <b>WS2</b> | <i>W. Szczepaniak</i>             | <i>Metody instrumantalne<br/>w analizie chemicznej</i>                                    | <i>PWN</i>                                   | <i>Warszawa<br/>2005</i> |
| <b>AM</b>  | <i>A. Malecka</i>                 | <i>Wiadomości Chemiczne, 43, 51 (1989)</i>  |  |                          |
| <b>SL</b>  | <i>S. Lis</i>                     | <i>Wiadomości Chemiczne, 51, 27 (1997),</i>   |  |                          |
| <b>SB1</b> | <i>S.Lis, S.But</i>               | <i>Wiadomości Chemiczne, 55, 1030, (2001)</i>   |  |                          |
| <b>SB2</b> | <i>S.Lis, S.But</i>               | <i>J.Alloys.Compds., 303-304, 132, (2000).</i>  |  |                          |

## Bezpieczeństwo pracy na pracowni





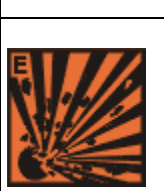
Każdy student rozpoczynający zajęcia powinien zapoznać się z obowiązującymi zasadami pracy i bezpieczeństwa.

Na pracowni należy przestrzegać następujących reguł:

- Należy zapoznać się z lokalizacją wyjść ewakuacyjnych, oraz drogami ewakuacji, usytuowaniem gaśnic, oraz miejscami udzielania pierwszej pomocy.
- Należy zapoznać się z procedurami postępowania w nagłych wypadkach.
- Należy zapoznać się z miejscem udostępniania podstawowych substancji chemicznych służących do neutralizacji substancji niebezpiecznych oraz zasadami ich użycia.
- Każdy student bezwzględnie powinien przez cały czas zajęć nosić okulary ochronne.
- Każdy student powinien nosić zapięty fartuch ochronny.
- Nie wolno blokować dróg ewakuacji
- Należy przestrzegać porządku na stołach laboratoryjnych, w przejściach między stołami i na podłodze.
- Nie wolno na pracowni pić, spożywać posiłków i palić papierosów.
- Zabronione jest pipetowanie roztworów ustami.

- Student wykonujący eksperyment ma obowiązek dokładnego zaznajomienia się z teoretycznymi możliwościami jego przebiegu oraz przedsięwziąć wszystkie środki w celu zapobieżenia niepożądanego przebiegu procesu.
- Każdorazowe opuszczenie pracowni należy zgłaszać prowadzącemu. Nie wolno pozostawiać eksperymentu bez nadzoru oraz na etapie w którym możliwe jest utracenie kontroli nad eksperymentem (np. ogrzewanie).
- Nikt nie powinien pracować sam w laboratorium.
- Należy stosować się do poleceń osób prowadzących zajęcia i obsługi laboratoryjnej.
- Należy sygnalizować każdą niebezpieczną sytuację i zdarzenie.
- Odpady należy gromadzić w przeznaczonych do tego i odpowiednio oznaczonych pojemnikach.
- Chemikalia przechowuje się w pojemnikach dostarczanych przez handel lub producenta. Na wszystkich pojemnikach w których przechowywane są substancje niebezpieczne znajduje się odpowiednie oznaczenie w postaci piktogramów (patrz tabela).

| Symbol  | Oznaczenie | Klasyfikacja                                   | Opis   |
|---|------------|--|--|
|    | <b>C</b>   | <b>Substancja żrąca</b>                        | Substancje, które mogą uszkadzać lub podrażniać skórę, naskórek, oczy i drogi oddechowe  |
|   | <b>Xi</b>  | <b>Substancja drażniąca</b>                    | Substancje, które mogą uszkadzać lub podrażniać skórę, naskórek, oczy i drogi oddechowe  |
|  | <b>F+</b>  | <b>Substancja skrajnie łatwopalna</b>          | Są to ciecze z temperaturą zapłonu znacznie poniżej 0 °C i temperaturze wrzenia poniżej 35°C, substancje gazowe i mieszaniny, które w warunkach normalnych zapalają się wskutek kontaktu z powietrzem  |
|  | <b>F</b>   | <b>Substancja wysoce łatwopalna</b>            | Są to ciecze z temperaturą zapłonu znacznie poniżej 21 °C ale nie bardzo łatwo zapalne. Substancje stałe i mieszaniny, które wskutek krótkotrwałego oddziaływania źródła zapłonu łatwo zapalają się i po odsunięciu źródła zapłonu palą się lub żarzą. |
|  | <b>N</b>   | <b>Substancja niebezpieczna dla środowiska</b> | Substancje lub produkty wywierające ujemny wpływ na wodę, ziemię, powietrze, klimat, zwierzęta, rośliny lub mikroorganizmy.  |

|   |                  |   |  |
|---|------------------|---|--|
|    | <p><b>Xn</b></p> | <p><b>Substancja szkodliwa</b></p>        | <p>Substancje, które po połknięciu, wdychaniu lub kontakcie ze skórą, wywołują ciężkie szkody na zdrowiu mogące niekiedy prowadzić do zgonu (duże ilości są szkodliwe).</p>        |
|    | <p><b>T+</b></p> | <p><b>Substancja bardzo toksyczna</b></p> | <p>Substancje, które po połknięciu, wdychaniu lub kontakcie ze skórą, wywołują ciężkie szkody na zdrowiu mogące niekiedy prowadzić do zgonu (bardzo małe ilości są szkodliwe).</p> |
|    | <p><b>T</b></p>  | <p><b>Substancja toksyczna</b></p>        | <p>Substancje, które po połknięciu, wdychaniu lub kontakcie ze skórą, wywołują ciężkie szkody na zdrowiu mogące niekiedy prowadzić do zgonu (małe ilości są szkodliwe).</p>        |
|   | <p><b>O</b></p>  | <p><b>Substancja utleniająca</b></p>      | <p>Substancje zdolne do spowodowania lub podtrzymania pożarów lub zapalenia substancji palnych lub utworzenia z nimi mieszanek wybuchowych.</p>                                    |
|  | <p><b>E</b></p>  | <p><b>Substancja wybuchowa</b></p>        | <p>Substancje, które na skutek uderzenia, potarcia, działania ognia lub zastosowania innych źródeł zapłonu mają właściwości wybuchowe.</p>   |

**Siarczan i octan chromu (II)**

Preparatyka: 1) octanu chromu(II)  $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
 2) siarczanu chromu(II)  $\text{CrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

## Część teoretyczna

Sole chromu(II) są silnymi reduktorami, a ich roztwory gwałtownie utleniają się tlenem powietrza. Dlatego też wszystkie operacje ze związkami chromu(II) należy wykonywać w warunkach utrudniających dostęp powietrza, np. w atmosferze azotu lub chroniąc roztwory warstwą cieczy nie mieszającej się z wodą. Większość stałych soli chromu(II), zwłaszcza wilgotnych, łatwo utlenia się na powietrzu. Jednym z nielicznych wyjątków jest  $\text{CrSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , który przechowywany po wysuszeniu w powietrzu o określonej wilgotności (nad rozpuszczającym się  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) jest trwały latami.

Jon  $\text{Cr}^{2+}$  posiada niesparowane elektrony, sole chromu(II) wykazują więc właściwości paramagnetyczne. Istnieje jednak grupa soli karboksylowych (wyróżniających się czerwoną barwą), która jest diamagnetyczna. Sole te, np. octan, występują jako dimery, w których każda grupa karboksylowa koordynuje do obu atomów chromu. W kompleksach tych występuje wiązanie między dwoma atomami metalu, a co za tym idzie, sparowanie elektronów i właściwości diamagnetyczne. Struktura octanu chromu(II) jest typowa dla kompleksów z mostkami karboksylanowymi i końcowymi grupami  $\text{H}_2\text{O}$ . Stosunkowo krótkie wiązanie pomiędzy atomami chromu (2,36 Å) i właściwości diamagnetyczne są konsekwencją tworzenia się wiązania poczwórnego Cr–Cr (jedno wiązanie typu  $\sigma$ , dwa typu  $\pi$  i jedno typu  $\delta$ ). Tworzenie się wiązania poczwórnego zostało opisane po raz pierwszy dla octanu chromu(II).

Otrzymywanie octanu chromu(II) [ $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ]

Przed przystąpieniem do wykonania ćwiczenia należy uzgodnić z prowadzącym ćwiczenie ilość ałunu chromowo-potasowego lub amonowego jaką należy użyć. Ałun odważyć i rozpuścić w minimalnej ilości przygotowanego uprzednio roztworu HCl (1 cz. stężonego HCl + 3 cz. wody). Około 100 – 150 g granulowanego cynku zregenerować wstępnie przez zalanie na krótką chwilę w kolbie stożkowej HCl (1 cz. HCl + 2 cz. wody) a następnie szybko dwukrotne przemyć wodą przez dekantację. Podczas zlewania cieczy naczynie przykrywać szkiełkiem zegarkowym w celu zapobieżenia wydostania się granulek cynku. Natychmiast po ostatnim płukaniu do kolby wlać przygotowany wcześniej roztwór ałunu. Operacje wykonywać możliwie szybko w celu ograniczenia możliwości tworzenia się na powierzchni cynku warstwy tlenku. Na wierzch nalać warstwę toluenu grubości około 0.5 cm.

Po całkowitym zredukowaniu chromu roztwór staje się jasnoblękitny (po około 15 min.). Roztwór soli chromu(II) zdekantować do wysokiej zlewki poj. 250 cm<sup>3</sup>, przykrywając kolbę szkiełkiem zegarkowym, cynk przemyć wodą i pozostawić do dalszego użytku. Zlewkę z roztworem umieścić na mieszadle magnetycznym i powoli mieszając dodać wyliczoną wcześniej ilość stałego  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Wytrącony czerwony osad octanu chromowego odsączyć pod lejkiem z przepływającym azotem zaopatrzonym w kran regulując w ten sposób szybkość sączenia, aby osad zawsze był przykryty cieczą (zestaw do sączenia w strumieniu azotu do pobrania na rewers). Osad przemyć 3 razy porcjami ok. 15 cm<sup>3</sup> zimnej wody, 3 razy alkoholem, 3 razy eterem i 1 raz eterem bezwodnym, zawsze utrzymując ponad osadem warstwę cieczy. Następnie szybko odessać całkowicie eter i wysuszyć osad w strumieniu

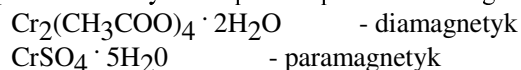
azotu. Suchy octan chromu(II) jest dość trwały na powietrzu (nie utlenia się w ciągu kilku godzin).

#### Otrzymywanie siarczanu chromu (II) $[\text{CrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$

Okolo 0.1 g octanu chromu (II) pozostawić w fiole w celu oznaczenia podatności magnetycznej, a resztę odważyć z dokładnością do 0.1 g, umieścić w kolbie stożkowej lub zlewce poj. 100 cm<sup>3</sup>, lekko zwilżyć wodą (konsystencja „wilgotnego piasku”) i nalać na wierzch warstwę toluenu grubości ok. 0.5 cm. Do tak przygotowanego preparatu, mieszając ostrożnie bagietką, dodawać porcjami po parę kropeł roztwór kwasu siarkowego (1 cz. stęż. kwasu + 10 cz. wody), odczekując kilkanaście sekund przed dodaniem następnej porcji aż do przeprowadzenia czerwonego osadu w niebieski siarczan chromu (II). Należy unikać nadmiaru kwasu (potrzeba ok. 2 cm<sup>3</sup> roztworu na każdy gram octanu). Do uzyskanej mieszaniny dodać alkohol w objętości równej warstwie wodnej. Całość ochłodzić w wodzie lub lodzie, jeśli krystalizacja dotychczas nie nastąpiła. Wydzielone niebieskie kryształy odsączyć na lejku z przepływającym azotem, przemyć 3 razy alkoholem, 3 razy eterem i 1 raz eterem bezwodnym dbając, aby osad zawsze był przykryty warstwą cieczy. Odsączyć resztę eteru i wysuszyć osad w strumieniu azotu. Kryształy  $\text{CrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  przechowywać w eksykatorze nad rozpuszczającym się  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

#### Analiza:

W celu identyfikacji preparatu 1 i 2 wykonać pomiar podatności magnetycznej:



#### Zagadnienia

- chromiany, molibdeniany, wolframiany
- związki i kompleksy chromu na różnych stopniach utlenienia (CW 563)
- równowagi w roztworach kompleksów (BI 463)
- praca w atmosferze obojętnej
- chemia chromu(II) (CW 564)
- związki wielordzeniowe wykazujące anomalie magnetyczne (CW 593)

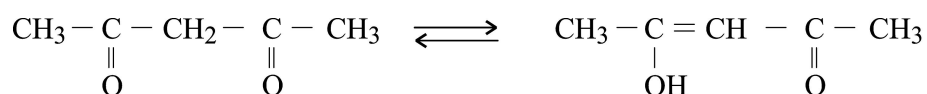
### Pochodne acetyloacetonianowe

- Preparatyka: 1) acetyloacetonianu sodu  $\text{Na}(\text{acac})$   
 2) acetyloacetonianu wapnia  $[\text{Ca}(\text{acac})_2]$   
 3) acetyloacetonianu manganu  $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$

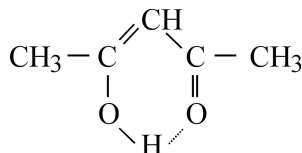
Część teoretyczna

Znanych jest wiele związków jonów metali z 1,3-diketonami (np. acetyloacetonem,  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ ). Ze względu na swoje charakterystyczne właściwości znalazły one szerokie zastosowanie w laboratoriach i przemyśle. Poznanie ich budowy przyczyniło się także do rozwoju teorii wiązań chemicznych.

1,3-diketony istnieją w dwóch tautomerycznych formach ketonowej i enolowej

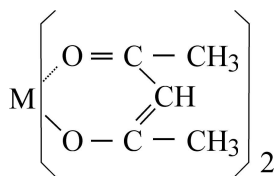


W zależności od rozpuszczalnika forma enolowa stanowi od 20% do 80%. Można przyjąć, że w skrajnych przypadkach forma enolowa tworzy cykliczną strukturę z wodorem koordynowanym tlenem grupy karbonylowej.

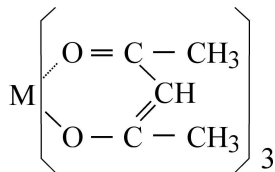


Wodór formy enolowej może być podstawiony metalem tworząc związki chelatowe. Tego typu związki metali alkalicznych zachowują się jak sole. Np. bezwodna sól sodowa rozpuszcza się w wodzie i jest nierozpuszczalna w toluenie i benzenie. W tym przypadku chelatowanie nie jest dominującą tendencją.

W przypadku gdy liczba koordynacyjna jest dwukrotnie wyższa niż stopień utlenienia jonu metalu tworzą się chelatowe, obojętne związki np.



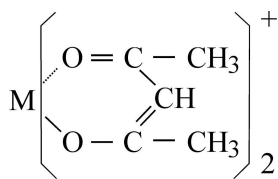
gdzie  $\text{M} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Be}, \text{Ba}$  L.K.4  
 Stopień utlenienia metalu 2



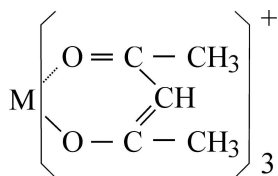
gdzie  $\text{M} = \text{np. Al}$  L.K.6  
 Stopień utlenienia metalu 3

Jest to najważniejsza grupa pochodnych 1,3-diketonów.

Gdy liczba koordynacyjna jest mniejsza niż podwojona wartość stopnia utlenienia, powstają kompleksy jonowe.



gdzie np. B L.K. 4  
Stopień utlenienia 3



gdzie np. M=Si L.K. 6  
Stopień utlenienia 4

Tego typu kompleksy jonowe mogą przyłączać inne cząsteczki tworząc związki typu soli np.  
 $\text{Si}(\text{acac})_3\text{Cl} + \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{Si}(\text{acac})_3\text{FeCl}_4$

Pomimo, że mangan może występować na wielu różnych stopniach utlenienia (najczęściej od +7 do -1), to jednak w roztworze wodnym najczęściej mamy do czynienia ze stopniem utlenienia +2 i jonami  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  na skutek stabilizacji jonu o konfiguracji  $d^5$ . Stopień utlenienia +3 można ustabilizować w roztworze poprzez wprowadzenie jonów fluorkowych, lub ligandów zawierających elektronodonorowe atomy tlenu. Ligand acetyloacetonianowy pozwala na stabilizację w roztworze manganu na +3 stopniu utlenienia, tworząc kompleks  $[\text{MnIII}(\text{acac})_3]$ . Można go otrzymać utleniając jon  $\text{Mn}^{2+}$  za pomocą nadmanganianu potasu:  $[\text{MnO}_4]^- + 4\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightarrow 5\text{Mn}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$

Otrzymywanie acetyloacetonianu sodu  $\text{Na}(\text{acac})$

Rozpuścić 4 g NaOH w 5 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O i dodać 5 cm<sup>3</sup> metanolu. Roztwór ten powoli dodawać (mieszając ręcznie) do kolbki zawierającej odpowiednią ilość acetyloacetonu. W krótkim czasie z roztworu wypada kremowobiały osad. Kolbę z zawartością obkłada się lodem lub wstawia do lodówki na kilkanaście minut. Następnie osad sący się na lejku Büchnera, przemywa zimnym metanolem (2 x 10 cm<sup>3</sup>) i suszy w 100°C pod próżnią.

Obliczyć wydajność reakcji. Sprawdzić rozpuszczalność soli bezwodnej i uwodnionej w wodzie i toluenie.

Otrzymywanie acetyloacetonianu wapnia  $[\text{Ca}(\text{acac})_2]$

Przygotować roztwór 5 g  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  w 20 cm<sup>3</sup> wody. W drugiej kolbie przygotować roztwór przez rozpuszczenie 6 g acetyloacetonu w 40 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O. Do powstałej emulsji (mieszanie magnetyczne) dodawać kroplami wodę amoniakalną aż do całkowitego rozpuszczenia acetyloacetonianu w wodzie.

Oba roztwory wymieszać. Po pewnym czasie wypadnie z roztworu osad z wydajnością teoretyczną. Osad odfiltrować na lejku Büchnera przemyć wodą i suszyć na powietrzu. Sprawdzić rozpuszczalność w wodzie i toluenie. Oznaczyć temperaturę topnienia.

Otrzymywanie acetyloacetonianu manganu(III)  $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$

W kolbie stożkowej rozpuścić uwodniony chlorek manganu(II) (około 1 g, po uzgodnieniu dokładnej ilości z prowadzącym) i 2 g octanu sodu w 40 cm<sup>3</sup> wody, następnie dodać 4 cm<sup>3</sup> acetyloacetonu. Całość wymieszać na mieszadle magnetycznym, następnie kroplami dodawać 10 cm<sup>3</sup> 0.125 M roztworu  $\text{KMnO}_4$ . Ciągłe mieszając dodać octanu sodu w postaci roztworu w 10 cm<sup>3</sup> wody. Roztwór ogrzewać na łaźni wodnej aż do zaniku charakterystycznej barwy  $\text{KMnO}_4$ . Pozostawić roztwór do powolnego wystygnięcia do temperatury pokojowej. Powstały osad odsączyć pod próżnią i przemyć kilkoma porcjami wody, następnie osad osuszyć w eksykatorze późniowym.

Preparat umieścić w kolbie stożkowej, dodać 15 ml toluenu, a następnie, pod dygestorium, ogrzewać na łaźni wodnej przez kilka minut. Po rozpuszczeniu  $[\text{MnIII}(\text{acac})_3]$  odsączyć zanieczyszczenia ( $\text{MnO}_2$ ), roztwór zbierając do kolby stożkowej. Uwaga – kolba powinna być sucha. Dodać do przesączu  $40 \text{ cm}^3$  eteru naftowego (40/60) i oziębic roztwór w łaźni z lodem. Potrzeć w razie potrzeby ścianki naczynia bagietką szklaną, w celu zainicjowania krystalizacji. Osad przesączyć pod próżnią, przemyć niewielką ilością eteru naftowego.

Gęstość acetyloacetonu  $d = 0,98 \text{ g/cm}^3$

Zagadnienia

Charakterystyka pierwiastków I i II grupy (*AB 812, AB 794, CW 895*)

Kompleksy i zw. metaloorganiczne I i II grupy (*CW 317, CW 321, CW 331*)

Diketony – właściwości, rozpuszczalność w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych (*McM 878*)

Kompleksy acetyloacetonianowe (*KL2 801, KL2 813, LE 177*)



**Kompleksy wysoko- i niskospinowe**

Preparatyka: 1)  $(\text{NH}_4)_4\text{CoF}_6$   
 2)  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$   
 3)  $\text{HgCo}(\text{SCN})_4$

Część teoretyczna.

Zgodnie z regułą Hunda liczba niesparowanych elektronów na orbitalach typu *d* powinna być jak największa. Ażeby dwa elektrony mogły ulec sparowaniu zajmując ten sam orbital konieczna jest pewna energia w celu zniwelowania siły odpychania. Ponadto elektrony *d* będą dążyły w obecności pola ligandów do zajęcia orbitali niskoenergetycznych, czyli będą unikały odpychającego oddziaływania ligandów. Jeżeli energia rozszczepienia jest mniejsza niż energia sparowania elektronu, to powstają kompleksy wysokospinowe. Kompleksy niskospinowe powstają natomiast wówczas, gdy energia rozszczepienia jest większa niż energia sparowania elektronów.

Otrzymywanie heksafluorokobaltanu(II) amonu =  $(\text{NH}_4)_4\text{CoF}_6$ .

Przygotować roztwór  $\text{CoCl}_2$  w około 20 cm<sup>3</sup> bezwodnego alkoholu. Rozpuścić fluorek amonu w około 100 cm<sup>3</sup> alkoholu metylowego. Obydwa roztwory przygotować w kolbach ze szlifem. Do roztworu fluorku amonu, mieszając, dodać roztwór  $\text{CoCl}_2$  do całkowitego wytrącenia. Otrzymaną substancję oddzielić za pomocą szklanego filtru nr 2 i przemyć acetonem. Preparat wysuszyć na powietrzu.

Otrzymywanie heksaazotano(III)-*N* kobaltanu(III) sodu =  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$

Przeliczyć potrzebną ilość substratów na podstawie założonej, i uzgodnionej z prowadzącym, ilości produktu. Rozpuścić azotan(III) sodu (np. 10g) w 10 cm<sup>3</sup> wrzącej wody i roztwór pozostawić do oziębienia do -50°C. Po oziębieniu dodać (3,5 g) azotanu(V) kobaltu(II). Kiedy sól się rozpuści dodawać kroplami równoważną mieszaninę lodowatego kwasu octowego i wody (3,5 cm<sup>3</sup>), równocześnie mieszając roztwór. Przełączyć brązową mieszaninę do płuczki, podłączonej do pompki wodnej i przepuszczać strumień powietrza przez 30 min. Przesączyć i filtrat przenieść do kolby stożkowej umieszczonej w łaźni z lodem i mieszać. Kroplami dodawać etanolu (20 cm<sup>3</sup>). Pomarańczowy produkt zbiera się na lejku Büchnera, przemywa kilkoma porcjami etanolu i suszy w eksykatorze próżniowym. Jeżeli w trakcie przemywania filtrat mętnieje, należy dodać do niego dodatkową porcję etanolu, a wytrącony osad odsączyć ponownie na lejku Büchnera.

Analiza

$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  wytrąca z roztworów zawierających jony  $\text{K}^+$ , zakwaszonych kwasem octowym, żółty osad heksaazotano(III)kobaltanu(III) potasu-sodu ( $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ) lub przy nadmiarze jonów  $\text{K}^+$   $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ .

- obecność zasad przeszkadza w reakcji, gdyż rozkładają one odczynnik z wydzieleniem ciemnobrunatnego  $\text{Co}(\text{OH})_3$

-  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  rozpuszcza się w kwasach mineralnych dlatego w przypadku odczynu kwaśnego należy dodać octan sodowy.

Otrzymywanie tetratiocyjanianokobaltanu(II) rtęci -  $\text{HgCo}(\text{SCN})_4$ .

Przeliczyć potrzebną ilość substratów na podstawie założonej, i uzgodnionej z prowadzącym, ilości produktu. Rozpuścić na gorąco siedmiowodny siarczan(VI) kobaltu(II) i tiocyjanian amonu w minimalnej ilości wody. Do tak sporządzonego roztworu wlać obliczoną wcześniej, stechiometryczną, ilość gorącego przefiltrowanego wodnego roztworu chlorku

rtęci(II). Zmieszane roztwory utrzymywać w stanie wrzenia przez około 3 min., intensywnie mieszając, a następnie ochłodzić. Otrzymany preparat przemyć kilkakrotnie przez dekantację i odsączyć na lejku Büchnera. Suszyć w temperaturze 110°C.

#### Analiza

- 1) Pomiar podatności magnetycznej (po uprzednim uzgodnieniu z prowadzącym).
- 2) Oznaczanie potasu w ałunie glinowo-potasowym.

Odważyć dokładnie 2g ałunu glinowo-potasowego, rozpuścić w 20 cm<sup>3</sup> wody i dodać 1 cm<sup>3</sup> 2 M HNO<sub>3</sub>. W międzyczasie przygotować roztwór 2g heksazotano(III)-kobaltanu(III) sodu w 10 cm<sup>3</sup> wody. Zmieszać świeżo przygotowany roztwór z roztworem potasu i pozostawić tę mieszaninę na 2 godziny. Następnie wytrącony osad przenieść na lejek G-4 (wysuszony w temp. 100°C, oziębiony w eksykatorze i zważony), przemyć używając najpierw 0,01M kwasu azotowego, a następnie etanolu (6 x 2 cm<sup>3</sup>) i suszyć przez 1 godzinę w temp. 110°C. Całość schłodzić w eksykatorze i ponownie zważyć.

#### Zagadnienia.

- Nomenklatura związków kompleksowych (*ABI 457*).
- Izomeria związków kompleksowych (*ABI 458, CW 197*).
- Mieszaniny oziębiające (patrz: *Poradnik fizykochemiczny*)
- Metody uzyskiwania niskich temperatur (*PWA 107*)

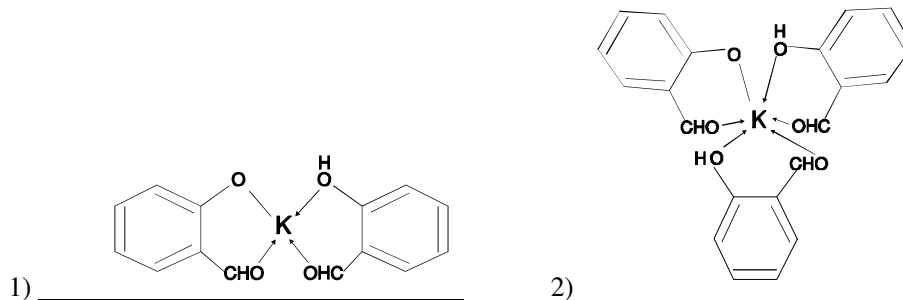
## **Kompleks aldehydu salicylowego z litem**

### Część teoretyczna

Wymiary kationów litowców nie sprzyjają koordynacji ligandów i tworzeniu się kompleksów, których litowce tworzą stosunkowo niewiele. Kompleksy z ligandami jednokleszczowymi są bardzo słabe. Aby kompleks był trwały potrzebna jest chelatacja, gdyż grupy chelatywne narzucają im pewne właściwości akceptorowe. Znane są więc kompleksy chelatywne z ligandami zawierającymi donorowe atomy tlenu np. aldehyd salicylowy, acetyloaceton lub EDTA. W reakcji NaOH z aldehydem salicylowym powstaje sól, która przyłącza następną cząsteczkę aldehydu tworząc połączenie kowalencyjne. Potas może tworzyć z aldehydem salicylowym kompleksy o liczbie koordynacyjnej 4 (rys. 1) lub 6 (rys. 2). Lit nie dysponuje orbitalami, więc nie będzie tworzył kompleksów o strukturze podobnej do przedstawionej na rysunku 2. Mimo to możliwe jest otrzymanie dwóch różnych kompleksów.

Zaproponuj wzory związków oznaczonych w ćwiczeniu przez A i B.

Jakich różnic w widmach IR kompleksu A i kompleksu B można się spodziewać?



### Otrzymywanie kompleksu A

Dodać 0.2 g LiOH do 10 cm<sup>3</sup> świeżo przegotowanej wody, dobrze wymieszać i następnie dodać 2.5 cm<sup>3</sup> aldehydu salicylowego. Wstrząsnąć mieszaninę, po czym zebrać osad przez odsączenie na lejku Büchnera. Produkt przekrystalizować z minimalnej ilości wrzącego etanolu, a następnie na lejku Büchnera przemyć go niewielką ilością zimnego 70% etanolu. Wysuszyć kompleks na powietrzu.

### Otrzymywanie kompleksu B

#### Przepis I.

Sporządzić roztwór ze świeżego LiOH (Za pomocą HCl przeprowadzić na szkiełku zegarkowym test na obecność jonu CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>). Aldehyd salicylowy ogrzać do temperatury 80°C i dodać roztworu LiOH. Powstały osad przemyć eterem (ok.. 5 cm<sup>3</sup>), następnie przemyć bezwodnym etanolem celem usunięcia resztek H<sub>2</sub>O, następnie eterem lub acetonem.

#### Przepis II. (ilość na 4 g)

Wymieszać 2,6 g LiOH z 5 cm<sup>3</sup> gorącego aldehydu salicylowego. Roztwór ochłodzić i przetrzymać w temp. pokojowej przez 5 min. W razie potrzeby zebrać produkt na lejku Büchnera. Przekrystalizować z gorącego aldehydu salicylowego. Kompleks odsączyć i przemyć eterem w celu usunięcia pozostałości aldehydu salicylowego.

Uwaga:

Użyty aldehyd salicylowy powinien być bardzo świeży. Przechowywany kilka miesięcy w butelce z kilkunastokrotnym dostępem powietrza atmosferycznego aldehyd salicylowy przechodzi w nietrwały enol, a następnie hydrolizuje do kwasu salicylowego.

Pomocnym może okazać się wstępne miareczkowania LiOH aldehydem salicylowym i na podstawie zmiany pH wyznaczenie koniecznej ilości substratów.

Analiza

1) Widmo IR.

Wykonaj widmo IR dla obydwu kompleksów. Porównaj obydwie rezultaty z widmem aldehydu salicylowego. Wyjaśnij różnice w widmach IR tych kompleksów. Zaproponuj wzory otrzymanych kompleksów.

Zagadnienia

Tlenki i wodorotlenki litowców (*B2 819*)

Związki kompleksowe litowców (*CW 317*)

Kryptandy (*B2 829*)

**Octan miedzi(II)  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$** 

Preparatyka: 1)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$   
 2)  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   
 3)  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

## Część teoretyczna

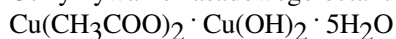
Kation miedzi(II) w roztworach wodnych występuje w postaci  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ . Dodanie amoniaku do soli  $\text{Cu}^{+2}$  prowadzi do powstania kolejno zasadowego siarczanu miedzi(II), diakwatraamina miedzi(II) i ostatecznie tetraamina miedzi(II). Wodorotlenek miedziowy  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  można otrzymać działając silną zasadą np. NaOH na roztwór soli miedziowej.

Z kwasami karboksylowymi miedź(II) tworzy kompleksy dwurdzeniowe. W stanie krystalicznym mają one strukturę dimeryczną a atomy miedzi mają konfigurację  $d^9$  o czym świadczy wartość ich momentu magnetycznego. W miarę obniżania temperatury wartość ta maleje, co wskazuje na wzrastające oddziaływania pomiędzy obu atomami miedzi i stopniowe tworzenie pomiędzy nimi wiązania. Słabe dodatkowe wiązanie jest wynikiem bocznego pokrywania się orbitali  $dx^2-y^2$ .

Otrzymywanie  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 

Amoniak wkraplać do 5% wodnego roztworu 2,82 g  $\text{CuSO}_4$  tak długo aż osad, początkowo zielony, przyjmie barwę niebieską. Osad zasadowego siarczanu miedziowego przemyć wodą i dodać do zlewki zawierającej 10% NaOH (0,9g). Mieszaninę mieszając podgrzewać do temp. 30 - 40 °C, aż przejdzie w krystaliczny  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Osadu przemywać wodą destylowaną tak długo, aż jego niewielka ilość rozpuszczona w rozcieńczonym kwasie azotowym nie daje osadu z chlorkiem barowym.

## Otrzymywanie zasadowego octanu miedzi(II)

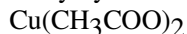


Świeżo otrzymany osad wodorotlenku miedziowego (ok.1,1g) dodać powoli do obliczonej wcześniej, stechiometrycznej ilości 30% roztworu kwasu octowego. Po dokładnym wymieszaniu odparować do sucha, sproszkować i wysuszyć.

## Analiza

Zasadowy octan miedziowy powinien się prawie zupełnie rozpuścić w rozc. kwasie octowym, bez wydzielania  $\text{CO}_2$ . Nierozpuszczalna pozostałość może najwyżej wynosić 5%. Roztwór nie powinien dawać osadu z amoniakiem (Fe, Al).

## Otrzymywanie octanu miedzi(II)



2 g zasadowego octanu miedziowego dodać do 30% kwasu octowego (stechiometryczną ilość obliczyć wcześniej na podstawie równania reakcji), i ogrzewać na łaźni wodnej do wrzenia. W przypadku trudności z rozpuszczaniem dodawać następne porcje kwasu octowego aż do rozpuszczenia osadu. Roztwór przesączyć na gorąco a przesącz odstawić do lodówki w celu krystalizacji. Wydzielone kryształy odsączyć, przemyć zimną wodą i wysuszyć. Zakwaszone kwasem octowym przesącze zagęścić i postępując w podobny sposób otrzymać kolejne porcje tej soli.

#### Analiza

##### 1. Analiza czystości

Wodny roztwór octanu miedziowego nie powinien mętnieć od stęż. roztworu węglanu amonowego (Fe, Al, Ca). Przesącz po gotowaniu octanu miedziowego z nadmiarem wodorotlenku sodowego nie powinien zmieniać się od siarkowodoru (Zn, Pb). Popiół po wyprażeniu tej soli nie powinien być alkaliczny (Ca, Mg, K, Na).

2. Pomiar podatności magnetycznej octanu miedzi i zasadowego octanu miedzi (po wcześniejszym uzgodnieniu z prowadzącym).

#### Zagadnienia

Związki miedzi, srebra i złota – podobieństwa i różnice(CW 588, CW625).

Wiązanie poczwórne (CW 594, CW2 1085).

**Nadprzewodnik wysokotemperaturowy**  
 **$YBa_2Cu_3O_{7-x}$  i**  
**Szczawian tytanu(IV)  $K_2[Ti(OH)_2(C_2O_4)_2]$**

Preparatyka: 1)  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$   
 2)  $TiO_2$   
 3)  $K_2[Ti(OH)_2(C_2O_4)_2]$

Część teoretyczna

a). Materiały nadprzewodzące.

Opór elektryczny wielu metali i stopów spada nagle do zera, gdy ochłodzi się je do dostatecznie niskiej temperatury. W temperaturze krytycznej  $T_C$  próbka przechodzi przemianę fazową ze stanu o normalnym oporze elektrycznym do stanu nadprzewodzącego. Indukcja magnetyczna wewnątrz nadprzewodnika jest równa zero, czyli strumień magnetyczny jest wypychany z wnętrza nadprzewodnika. Nadprzewodniki w słabym polu magnetycznym zachowują się jak doskonały diamagnetyk z zerową indukcją magnetyczną w swoim wnętrzu. W zależności od zachowania nadprzewodników w zewnętrznym polu magnetycznym rozróżniamy nadprzewodniki I i II rodzaju:

I-rodzaju wypychają całkowicie ze swego wnętrza strumień magnetyczny,

II rodzaju zachowują się tak tylko w słabym polu magnetycznym, ale w silnych polach strumień magnetyczny wypychany jest z ich wnętrza jedynie częściowo.

Za nadprzewodniki wysokotemperaturowe uważa się takie, których temperatura krytyczna wynosi więcej niż 30 K. Nadprzewodniki wysokotemperaturowe, to w większości materiały ceramiczne. Materiały nadprzewodzące takie jak  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  (w skrócie oznaczany LSCO) oraz (w skrócie YBCO) posiadają defekty sieci krystalicznej. Ich przewodnictwo ma charakter metaliczny w płaszczyznach miedziowo-tlenowych, podczas gdy w kierunku prostopadłym do tych płaszczyzn przewodnictwo jest dużo mniejsze i może mieć charakter półprzewodnikowy.

Zachowując ściśle skład chemiczny  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  tak, by zawartość tlenu zawierała się w przedziale  $6,95 < 7-x < 6,98$ , uzyskuje się materiały o temperaturze przejścia  $T_c = 92K$ . Tlenek  $YBaCuO$  jest niestabilny na skutek ucieczki atomów tlenu. Ulega również rozkładowi pod wpływem wody. Powyższe wady powodują trudności w szerszym stosowaniu tego materiału w konkretnych rozwiązaniach technicznych. Niewielka zmiana koncentracji nośników powoduje, że materiał ten staje się izolatorem, stąd podczas preparatyki należy zachować szczególną dbałość o zachowanie stechiometrii.

b). Związki tytanu

Tytan posiada konfigurację elektronową  $4s^23d^2$  i jak można się spodziewać występuje maksymalnie na czwartym stopniu utlenienia. Związki na tym stopniu ze względu na wysoką energię jonizacji  $Ti^+ / Ti^{+4}$  wykazują przede wszystkim charakter kowalencyjny.

$TiO_2$  jest amfoteryczny. Z kwasami mineralnymi i solami tworzy się  $TiOSO_4 \cdot H_2O$ , a z alkaliami  $K_2TiO_3 \cdot H_2O$ , który nie zawiera jonu  $TiO_3^-$  ale jest mieszanym tlenkiem  $K_2O \times TiO_2$ . W wodnych roztworach Ti(IV) tworzy stabilne związki tylko z pierwiastkami elektroujemnymi np.  $[TiCl_6]^{-2}$ . Wraz ze wzrostem pH wiązanie metal-halogen jest zastępowane wiązaniem metal-tlen aż do wytrącenia uwodnionego  $TiO_2$ . Osad rozpuszcza się w nadmiarze stęż. alkaliów dając roztwory tytanianów.

Tytan tworzy 4, 5 i 6 koordynacyjne kompleksy. Z dwukleszczowym ligandem szczawianowym tworzy kompleks oktaedryczny.

#### Otrzymywanie uwodnionego $\text{TiO}_2$

12 g KOH dodać do niewielkiej ilości ( $3 \text{ cm}^3$ ) wody w tyglu platynowym i mieszaninę ogrzać w trójkącie kaolinowym na małym płomieniu. Do tej mieszaniny dodawać porcjami, mieszając, 6g  $\text{TiO}_2$  aż do utworzenia się gładkiej papki. Odparować mieszaninę do sucha i po przykryciu tygla pokrywką ogrzewać dalej przez 30 min. Po oziębieniu produktu ( $10 \text{ g K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ), dodawać go porcjami do zlewki z  $75 \text{ cm}^3$  stęż. HCl. Zlewkę ogrzewać następnie przez 30 min na łaźni wodnej aż tlenek rozpuści się a KCl wytrąci. Po oziębieniu odsączyć wytrącony KCl i przemyć  $15 \text{ cm}^3$  stęż. HCl. Filtrat rozcieńczyć  $40 \text{ cm}^3$  wody. Tak przygotowany kwaśny roztwór dodawać mieszając, do oziębionej mieszaniny stęż. amoniaku ( $60 \text{ cm}^3$ ) i wody ( $700 \text{ cm}^3$ ). Galaretowaty, biały osad zebrać na lejku.

#### Otrzymywanie $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})_2]$

Świeżo wytrącony, mokry  $\text{TiO}_2$  dodać do obliczonej, stechiometrycznej ilości wodnego roztworu kwasu szczawowego (w  $\sim 50 \text{ cm}^3$  ciepłej wody). Mieszaninę tę mieszając, ogrzewać na wrzącej łaźni wodnej, aż do rozpuszczenia osadu. Następnie należy dodać roztwór 6.9 g szczawianu potasu w minimalnej ilości wody. W przypadku trudności z usunięciem pozostałości  $\text{TiO}_2$ , roztwór odsączyć na lejku Büchnera. Następnie zmniejszyć jego objętość przez odparowanie na wrzącej łaźni wodnej. Dodać etanolu ( $1/3$  objętości roztworu) w celu wytrącenia produktu. Osad odsączyć na lejku Büchnera, przemyć go najpierw równoważną ilością wody i alkoholu, a następnie alkoholem. Osad przekrystalizować z  $25 \text{ cm}^3$  ciepłego etanolu.

#### Otrzymywanie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Przygotować roztwór zawierający jony itru, baru i miedzi o stosunku molowym kationów 1 : 2 : 3. Jako wyjściowe sole wykorzystać  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  i  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ , bądź też rozpuścić tlenek itru, tlenek miedzi oraz węglan baru w kwasie azotowym. Doprowadzić pH roztworu do 3.5. Dodać kwasu szczawowego z 10% nadmiarem.

Zawiesinę przenieść do parownicy porcelanowej i pod dygestorium odparować do sucha. Osad przenieść do tygla porcelanowego i pod dygestorium, na trójkącie kaolinowym ogrzewać aż do całkowitego rozkład kompleksu.

Powstały tlenek rozetrzeć w moździerzu i następnie umieścić w piecu na 4h w temp.  $780^\circ\text{C}$ .

#### Zagadnienia:

- Właściwości fizyczne nadprzewodników
- Typy defektów sieci krystalicznej (*B1 234*)
- Tytanowce (*B2 865*)
- Zastosowania tytanu i jego związków (*B2 868*)



**Tlenki żelaza i glinu ze szczawianów**

Preparatyka: 1)  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
 2)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   
 3)  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$   
 4)  $\text{K}_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

## Część teoretyczna

Związki żelaza(II) ulegając łatwo utlenieniu są często stosowane do otrzymywania soli żelaza(III). Fe(III) obecny w środowisku kwaśnym w postaci  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ , w miarę wzrostu pH ulega kondensacji tworząc ciemnobrunatny żel, który stanowi punkt wyjściowy do otrzymywania niektórych tlenków żelaza.

Fe(III) tworzy też wiele kompleksów skoordynując z ligandami poprzez tlen, np. z jonami szczawianowymi. Kompleksy te jak np.  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  prażone w wyższych temperaturach ulegają rozkładowi z wydzieleniem tlenku żelaza, CO i  $\text{CO}_2$ .

Otrzymywanie szczawianu żelaza (II)  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 

Rozpuścić 15 g siarczanu żelazowo - amonowego w ok. 50  $\text{cm}^3$  ciepłej wody, którą zakwaszono 1  $\text{cm}^3$  2 m  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Do tego roztworu szybko mieszając dodać 75  $\text{cm}^3$  10% roztworu kw. szczawianowego. Mieszaninę ostrożnie ogrzać do wrzenia, po czym poczekać, aż roztwór ostygnie i wytrąci się żółty osad szczawianu żelaza. Osad przemyć na lejku Büchnera, najpierw wodą a potem acetonem.

Otrzymywanie  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 

Obliczoną wcześniej ilość szczawianu żelaza(II) (niezbędną do otrzymania zadanej ilości  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) rozpuścić w 15  $\text{cm}^3$  ciepłego roztworu zawierającego 5g szczawianu potasu. Mieszając i utrzymując temp. 40°C dodawać 12.5  $\text{cm}^3$  20% roztworu  $\text{H}_2\text{O}_2$ . W roztworze wytrąca się wodorotlenek żelaza(III). Usuwa się go przez ogrzanie mieszaniny do wrzenia i dodanie 10  $\text{cm}^3$  10% kw. szczawianowego, a następnie wkraplanie jeszcze kilku  $\text{cm}^3$  tegoż kwasu (3  $\text{cm}^3$ ) aż osad się rozpuści. Podczas dodawania kwasu, temp. mieszaniny powinna być utrzymywana w pobliżu punktu wrzenia. Ciepły roztwór przesączyć. Do przesącza dodać ok. 15  $\text{cm}^3$  etanolu, ponownie rozpuścić ewentualne kryształy przez delikatne ogrzanie. Roztwór pozostawić w ciemności do krystalizacji. Kryształy odsączyć i przemyć równoważną ilością etanolu i wody, a na końcu acetonem.

## Analiza

1) Oznaczanie żelaza i szczawianów.

Rozpuścić dokładnie 0.3 g szczawianu żelaza(II) w 25  $\text{cm}^3$  2 mol/ $\text{dm}^{-3}$  kwasu siarkowego. Roztwór ogrzać do 60°C i zmiareczkować mianowanym roztworem manganianu(VII) potasu aż do pojawienia się trwałego różowego zabarwienia. Do roztworu dodać 2.0 g pyłu cynkowego i gotować przez 25 min. Przesączyć przez watę szklaną i przemyć pozostały cynk 2 m kwasem siarkowym. Przesącze zmieszać i zmiareczkować mianowanym roztworem manganianu(VII) potasu jak powyżej.

2) DTA i DTG

Otrzymywanie  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 

Wysuszone kryształy szczawianu żelaza(II) umieścić w tyglu i ogrzewać przez pół godziny do temp. 400°C. Po ostygnięciu sprawdzić przy pomocy magnesu czy próba nie

zawiera  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  i  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . W przypadku obecności tych tlenków próbkę ogrzewać jeszcze przez pół godziny w temp.  $600^\circ\text{C}$ .

Zaproponować inne możliwości rozróżnienia tlenków żelaza.

Otrzymywanie  $\text{K}_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

0.5 g wiórów glinowych umieścić w kolbie stożkowej i dodać ok.  $5 \text{ cm}^3$  ciepłej wody. Następnie, małymi porcjami, dodawać 4 m KOH. Jeśli po dodaniu całości część glinu pozostanie nierozpuszczona ogrzać mieszaninę do wrzenia. Drobne czarne zanieczyszczenia mogą pozostać.

7g kwasu szczawowego rozpuścić w ok.  $10 \text{ cm}^3$  wody i z wkraplacza dodać go do wrzącego roztworu glinu, aż biały osad wodorotlenku rozpuści się. Nie dodawać nadmiaru kw. szczawowego. Odsączyć ewentualną zawiesinę na lejku Büchnera. Kiedy przesącz ostygnie mieszając dodać  $25 \text{ cm}^3$  etanolu. Produktem są bezbarwne kryształy. Jeśli dodanie etanolu spowoduje wydzielenie się produktu w postaci oleju, pocierać i mieszać szklaną bagietką do rozpoczęcia krystalizacji. Szczawian odsączyć na lejku Büchnera, przemyć etanolem i suszyć w eksykatorze próżniowym.

Zagadnienia

Reakcje redox w kompleksach (*B1 479*)

Techniki badania powierzchni ciał stałych (*PWA 817*)

Metoda zol – żel (*B1 408, SZ 102*)

**Preparatyka  $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$** 

Preparatyka: 1)  $\text{SnCl}_4$   
2)  $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$

**Część teoretyczna**

Wiązania w czterohalogenkach germanu, cyny i ołowiu (z wyjątkiem niektórych czterofluorków) mają głównie charakter kowalencyjny. W dihalogenkach natomiast przeważa charakter jonowy wiązań.

Czterohalogenki wykazują budowę tetraedryczną świadczącą o hybrydyzacji  $\text{sp}^3$  orbitali atomu centralnego, podczas gdy struktura dihalogenków jest bardziej skomplikowana. Czterohalogenki w obecności nadmiaru jonów halogenkowych lub odpowiedniego kwasu halogenowodorowego wykazują tendencję do tworzenia jonów kompleksowych, które można wydzielić z roztworu w postaci sześciohydratu np.  $\text{H}_2\text{SnCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  lub  $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$ . Inaczej otrzymuje się podobny, oktraedryczny heksaakwacynian (IV) sodu. Stapianie  $\text{SnO}_2$  z  $\text{NaOH}$  prowadzi bowiem do powstania bezwodnego cynianu  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$ , który dopiero rozpuszczając się w wodzie przechodzi w  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ .

**Otrzymywanie  $\text{SnCl}_4$** 

Granulki 15 g cyny umieścić w kolbie dwuszyjnej zaopatrzonej we wkraplacz (w bocznym otworze) z  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  i chłodnicę zwrotną zakończoną nasadką destylacyjną (w głównym otworze). Do nasadki przyłącza się chłodnicę. Wszystkie wyloty powinny być zamknięte suszkami z  $\text{CaCl}_2$ . 50  $\text{cm}^3$   $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  (chlerek siarczyny) wkraplać powoli do kolby z cynkiem. Szybkość reakcji może być kontrolowana przez szybkość wkraplania. Po dodaniu całej objętości chlorku siarczyny odczekać aż reakcja ustanie i rozpocząć destylację. Zebrać frakcję wrzącą w temp. 110-115°C.

**Otrzymywanie  $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$** 

10 g  $\text{SnCl}_4$  dodać do zlewki zawierającej 10  $\text{cm}^3$  wody. Następnie dodać 15  $\text{cm}^3$  nasyconego roztworu  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Roztwór oziębić na łaźni z lodem. Zebrać wytrącone kryształy na lejku Büchnera i przemyć małą ilością wody. Kryształy suszyć pod próżnią.

**Analiza****Oznaczanie Sn w  $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ .**

Umieścić dokładnie 0.3 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$  w małej zlewce, a następnie dodać 10  $\text{cm}^3$  stęż. kwasu azotowego i 10  $\text{cm}^3$  wody destylowanej. Zlewkę przykryć szkiełkiem zegarkowym i ostrożnie ogrzewając roztwór przez godzinę w stałej temp. ok. 100°C odparować nadmiar, pozostawiając 5  $\text{cm}^3$  roztworu. Dodać 50  $\text{cm}^3$  wody, ogrzać roztwór do wrzenia i rozwarzać przez 15 min. Wymieszać z bezpopiołową papką z bibuły filtracyjnej i przesączyć gorący roztwór przez bibułę. Przemyć osad gorącym roztworem 0.8 mol  $\text{dm}^{-3}$  kwasu azotowego, przenieść bibułę i osad do uprzednio wysuszonego i zważonego tygla porcelanowego. Bibułę wysuszyć i zwęglić w możliwie najniższej temperaturze, utrzymując czerwony żar i nie dopuszczając do pojawienia się ognia. Pozostałość ogrzać w pełnym ogniu palnika Mekera, najlepiej wykorzystując przy tym niepalną osłonę, chroniącą osad przed dosięgnięciem płomienia. Gorący tygiel przenieść do eksykatora, schłodzić, a następnie zważyć. Procedurę powtórzyć, aż do uzyskania stałej wagi tlenku cyny.

Zagadnienia

$\text{SO}_2\text{Cl}_2$  jako czynnik chlorujący.

Stabilność związku oktaedrycznego (CW 387).

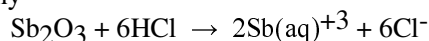
Cyna i jej związki Sn (B2 748).

### **Winian antymonylu - potasu** **$K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 1/2H_2O$**

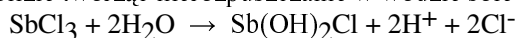
Preparatyka: 1)  $Sb_2O_3$   
2)  $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 1/2H_2O$

Część teoretyczna

Tlenki fosforu, arsenu i antymonu na stopniu utlenienia III w fazie gazowej oraz w niektórych odmianach stałych występują w postaci cząsteczek dziesięcioatomowych,  $X_4O_6$ .  $Sb_4O_6$  występuje w dwóch odmianach krystalicznych. Jedna z nich zawiera w sieci przestrzennej cząsteczki  $Sb_4O_6$ , a druga tworzy nieskończenie długie łańcuchy.  $Sb_4O_6$  w wodzie rozpuszcza się bardzo słabo. Tlenek ten ma własności amfoteryczne i w obecności silnych kwasów tworzy kationy



Kation ten istnieje tylko w roztworach o dużym stężeniu jonów wodorowych. W miarę wzrostu pH ulega hydrolizie tworząc nierozpuszczalne w wodzie sole zasadowe.



Rozpuszcza się także w zasadach z utworzeniem antymonianów  $[Sb(OH)_4]^-$ . Od trójwartościowego antymonu wywodzi się sól antymonylowo-potasowa kwasu winowego.

$K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 1/2H_2O$  (nazwa zwyczajowa - emetyk) stosowany był jako lek przeciw chorobom tropikalnym, środek wymiotny i wykrztuśny. Obecnie kwas winowy i wiele jego soli znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle spożywczym.

Otrzymywanie tritlenku antymonu  $Sb_2O_3$

2.5 g  $SbCl_3$  rozpuścić w roztworze złożonym z równych objętości 2 cm<sup>3</sup> stęż. HCl i 2 cm<sup>3</sup> wody. Otrzymany roztwór wlewać powoli do wrzącego roztworu 10 g  $Na_2CO_3$  w 50 cm<sup>3</sup> wody (1:5). Ciecz gotować do chwili, gdy przestanie wydzielać się  $CO_2$ , po czym zlać z nad osadu, osad odsączyć i przemyć gorącą wodą, aż do usunięcia z niego jonów  $Cl^-$ . Sprawdzić obecność jonów  $Cl^-$  za pomocą roztworu  $AgNO_3$ . Suszyć w suszarce w temp. 150°C do stałego ciężaru.

Otrzymywanie  $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 0.5H_2O$

W kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieścić 9g tritlenku antymonu, 10g kwaśnego winianu potasowego i 100 cm<sup>3</sup> wody zakwaszonej 0.5 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu solnego. Mieszaninę gotować przez 3 godziny do rozpuszczenia większości  $Sb_2O_3$ . Następnie roztwór wymieszać i dodawać stopniowo 10% roztw. KOH aż do otrzymania roztworu słabo kwaśnego (papierek lakmusowy). Gorący roztwór odsączyć od nadmiaru nierozpuszczonego  $Sb_2O_3$  a osad przemyć niewielką ilością gorącej wody. Otrzymany przesącz zagęszczać w parownicy porcelanowej tak długo aż zaczną pojawiać się kryształy. Roztwór pozostawić do krystalizacji, a następnie odsączyć wydzielone kryształy i przemyć je nieco zimną wodą. Ług pokrystaliczny zagęścić i zbierać nowe porcje kryształów.

Analiza

Badanie czystości  $Sb_2O_3$ . Analiza chlorków.

1 g preparatu rozpuścić na gorąco w 30 cm<sup>3</sup> NaOH, dodać 70 cm<sup>3</sup>  $HNO_3$ , chłodzić, sączyć i do przesączu dodać 1 cm<sup>3</sup> 0.1n  $AgNO_3$ . Roztwór może być najwyżej lekko mętny, lecz nie powinien zawierać osadu.

Jodometryczne oznaczanie winianu.

Rozpuścić 0.5g preparatu i 0.5g kwasu winowego w 50 cm<sup>3</sup> wody, dodać 2g wodorowęglanu sodowego i miareczkować 0.1n roztworem jodu wobec skrobi. 1 cm<sup>3</sup> 0.1n roztworu jodu odpowiada 16.695 mg krystalicznego winianu antymonylu-potasu. Związek ten powinien rozpuszczać się klarownie w 5 częściach wody i nie powinien ciemnieć po zadaniu kwasem solnym i roztworem chlorku cynawego nawet po upływie godziny. Roztwór wodny tego związku nie powinien dawać reakcji na siarczany, chlorki, żelazo, wapń i szczawiany.

Zagadnienia

Tlenki arsenu, antymonu i bizmutu (*B2 671*)

Antymoniany i bizmutany (*B2 684*)

Typy izomerii (*B1 458*)

Ćwiczenie Nr 

|   |   |
|---|---|
| 1 | 0 |
|---|---|

**Molibdenianofosforan amonu**  
 **$(\text{NH}_4)_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$** 

Preparatyka: 1)  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   
2)  $(\text{NH}_4)_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Część teoretyczna:

Najtrwalszym stopniem utlenienia związków molibdenu jest stopień VI. W  $\text{MoO}_3$  liczba koordynacyjna wynosi 6 i w sieci przestrzennej można wyróżnić oktaedry  $[\text{MoO}_6]$ . Rombowy  $\text{MoO}_3$  wykazuje sieć przestrzenną warstwową. Tlenek ten rozpuszcza się w zasadach tworząc jednomolibdeniany wydzielające się z roztworu podczas zagęszczania jako sole dwuwodne np.  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . W miarę obniżania pH następuje kondensacja prostych jonów molibdenianowych z utworzeniem jonów izopolikwasów zawierających kilka lub kilkanaście atomów molibdenu. W słabo kwaśnych roztworach molibdenianów znajduje się jon siedmiomolibdenianowy  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ , a przy pH 3 jon ośmiomolibdenianowy. Molibden tworzy też heteropolikwasy zawierające więcej niż jeden pierwiastek kwasotwórczy. Tworzą się one podczas kondensacji anionów molibdenianowych, gdy w roztworze znajdują się wieloprotonowe słabe lub umiarkowanie mocne kwasy, takie jak fosforowy, arsenowy, krzemowy, jodowy; np.  $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ . Jon fosforomolibdenowy traktuje się jako produkt podstawienia atomu tlenu w jonie  $\text{PO}_4^{3-}$  resztami trimolibdenianowymi  $\text{Mo}_3\text{O}_{10}^{2-}$ . Tworzenie się w wyniku reakcji fosforanów z molibdenianem żółtego osadu wykorzystuje się do wagowego oznaczenia fosforu. Powstały fosforomolibdenian amonowy można też wykorzystać do alkalimetrycznego oznaczenia fosforu.

Otrzymywanie  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Zmieszać 7,2 g tritlenku molibdenu z 20  $\text{cm}^3$  wody, zawiesinę podgrzać i dodać do niej 6g stężonego amoniaku ( $d = 0.9 \text{ g/cm}^3$ ), tak aby osad rozpuścił się i aby ciecz miała silnie alkaliczny odczyn. Otrzymany roztwór przesączyć na gorąco, zagęścić do krystalizacji lub dodać nieco alkoholu metylowego i ochłodzić. Odsączyć wydzielone kryształy i suszyć je w temp. 60-80°C lub na powietrzu.

Przygotować wodny roztwór  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  poprzez rozpuszczenie 8 g molibdenianu w 40  $\text{cm}^3$  wody, dodać kilka kropel amoniaku do wyklarowania roztworu. Tak otrzymany roztwór wlewamy do 40  $\text{cm}^3$   $\text{HNO}_3$  (1:1). Po upływie tygodnia odsączyć wydzielony ewentualnie osad. Można w ten sposób zwiększyć czystość preparatu przed przystąpieniem do następnego etapu ćwiczenia.

Oznaczenie fosforu w postaci  $(\text{NH}_4)_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Dwie próbki fosforanu pobrać od asystenta prowadzącego ćwiczenie. W celu oznaczenia fosforu należy obydwie próbki fosforanu przeprowadzić w fosforomolibdenian.

Otrzymywanie  $(\text{NH}_4)_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

*Otrzymywanie fosforomolibdenianu amonowego o składzie zgodnym z podanym wyżej wzorem zależy od ścisłego przestrzegania odpowiednich warunków strącania. Należy stosować:*

- conajmniej 10-krotny nadmiar molibdenianu amonu
- podwyższoną temperaturę, która nie powinna być wyższa niż 60 °C
- badany roztwór powinien zawierać znaną ilość azotan amonu (5-10%)
- badany roztwór nie powinien zawierać więcej niż 25 mg  $\text{PO}_4^{3-}$

Obydwa otrzymane do analizy roztwory zawierające jony  $\text{PO}_4^{3-}$  rozcieńczyć wodą do  $100 \text{ cm}^3$ . Do każdego z nich dodać azotanu(V) amonu,  $10 \text{ cm}^3 \text{ HNO}_3$  (1:1) po czym ogrzać roztwory. Mieszając ciecze, do każdej z nich dodawać powoli z biurety nadmiar molibdenianu amonowego, po czym mieszać jeszcze ok 10 min. W obydwu przypadkach wydzielają się żółte osady, które należy przemyć najpierw przez dekantację a potem na tyglu z dnem ze szkła spiekanego G4 przemyć 5% roztworem azotanu amonowego w 1% kwasie azotowym.

Oznaczanie fosforu w stałym  $(\text{NH}_4)_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Aby oznaczyć fosfor w stałym  $(\text{NH}_4)_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  należy pierwszy z tygli z przemytym osadem suszyć w temp.  $100^\circ\text{C}$  do uzyskania stałego ciężaru. Napisać równanie reakcji i obliczyć zawartość fosforu w badanej próbce. Mnożnik analityczny do przelicznia ciężaru  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$  na P wynosi 0,0165.

Pośrednie oznaczanie fosforu metodą alkalimetryczną

W drugim otrzymanym osadzie zawartość fosforu oznacza się metodą pośrednią. Drugi tygiel, zawierający fosfor w postaci  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ , umieścić w kolbie stożkowej na  $250 \text{ cm}^3$  i zalać go dokładnie odmierzonym 0,2 mol roztw. NaOH o znanym mianie. Skłócić ciecz aż do całkowitego rozpuszczenia się osadu. Dodać  $50 \text{ cm}^3$  wygotowanej ostudzonej wody destylowanej, 2-3 krople 1% alkoholowego roztworu fenoloftaleiny i miareczkować 0,2 n HCl do odbarwienia roztworu.

Ilość fosforu można obliczyć ze wzoru

$$x = (50 N_1 - V \cdot N) 0,001349$$

gdzie:

- $N_1$  – stężenie molowe roztw. NaOH
- $N$  i  $V$  – stężenie molowe i objętość ( $\text{cm}^3$ ) HCl
- 0,001349 – masa fosforu odpowiadająca  $1 \text{ cm}^3$  1 M roztworu NaOH

Zagadnienia

Izo- i heteropolikwasy (B2 895)



## **Zasadowy octanu berylu i nadtlenek baru** **$Be_4O(O_2CCH_3)_6$ i $BaO_2$**

Preparatyka: 1)  $Be_4O(O_2CCH_3)_6$   
2)  $BaO_2$

### Część teoretyczna

Beryl od dawna stosowany jest w technice jądrowej jako źródło neutronów oraz jako składnik materiałów na reflektory i moderatory w reaktorach jądrowych. Zastosowanie berylu w konstrukcjach lotniczych daje oszczędność około 60% masy w stosunku do innych używanych materiałów. Zastosowanie berylu w kosmicznych obiektach powracających na ziemię, związane jest z dobrą wytrzymałością tego materiału w wysokiej temperaturze i jego dużą pojemnością cieplną. Przezroczystość berylu dla promieniowania pozwala wykorzystywać go na okienka dla promieniowania rentgenowskiego oraz w konstrukcjach pocisków rakietowych, które są narażone na silne impulsy promieniowania elektromagnetycznego emitowane przez broń przeciwrakietową. Możliwość uzyskania części o bardzo dokładnych wymiarach w wyniku obróbki berylu połączona ze stabilnością wymiarową tego metalu powoduje, że jest on niemal jedynym materiałem na części inercyjnych systemów nawigacji i sterowania (na podstawie: *Encyklopedia Nauki i Techniki, Prószyński i S-ka, W-wa, 2002*).

Spośród pierwiastków II grupy beryl wykazuje największą tendencję do tworzenia związków kompleksowych. Wiąże się to z małymi rozmiarami tego jonu. Poprzez działanie kwasami karboksylowymi na wodorotlenek tworzy się związek kowalencyjny nierozpuszczający się w wodzie, lecz w rozpuszczalnikach organicznych. Kompleks ten ma strukturę tetraedryczną, w której atomem centralnym jest tlen otoczony czterema atomami berylu (jeden z niewielu przykładów uzyskiwania przez tlen l.k. = 4). Każdy atom berylu jest tetraedrycznie skoordynowany także z czterema atomami tlenu (3 z grup octanowych a jeden to tlen centralny). Każdy z jonów octanowych za pośrednictwem swoich dwóch atomów tlenu łączy się z dwoma jonami berylu. Podobną strukturę posiada  $Be_4O(NO_3)_6$ , gdzie  $NO_3^-$  tworzy 6 chelatowych pierścieni wzdłuż krawędzi tetraedru. Azotan w przeciwieństwie do octanu nie rozpuszcza się w niepolarnych cieczach np.  $CCl_4$  i  $C_6H_6$ .

### Otrzymywanie $Be_4O(O_2CCH_3)_6$

Przygotować roztwór nasycony azotanu berylu w wodzie i mieszając dodawać 4 M roztwór amoniaku aż do całkowitego wytrącenia wodorotlenku berylu. Osad odsączyć i przenieść do zlewki z obliczoną wcześniej ilością lodowatego kw. octowego. Całość ogrzewać na łaźni wodnej aż do rozpuszczenia osadu. Jeśli małe ilości nie dają się rozpuścić, roztwór przesączyć na gorąco. W przypadku braku osadu roztwór pozostawić na szalce Petriego do odparowania na powietrzu. Rekrystalizować następnie z minimalnej ilości ciepłego chloroformu i suszyć w eksykatorze próżniowym.

### Otrzymywanie $BaO_2$

Do roztworu 10 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu solnego rozcienczonego 10 cm<sup>3</sup> wody dodawać porcjami 7.5 g węglanu baru, aż do osiągnięcia stanu nasycenia roztworu. Małą ilość węglanu można zostawić nierozpuszczoną. W celu usunięcia CO<sub>2</sub> roztwór ogrzewać na płytce nad

plamieniem palnika, aż ustanie wydzielanie się pęcherzyków gazu. Pozostałą ewentualnie zawieszinę węglanu baru usunąć poprzez przesączenie cieplej mieszaniny.

5 cm<sup>3</sup> stężonego roztworu amoniaku rozcieńczyć 10 cm<sup>3</sup> wody (w stosunku 1:2), dodać 30 cm<sup>3</sup> 20% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i oziębnić na łaźni wodnej. Po oziębieniu, mieszając, dodawać kroplami otrzymany wcześniej roztwór BaCl<sub>2</sub>. Roztwór pozostawić w łaźni z lodem na 20-30 min. Osad odsączyć na lejku Büchnera i przemyć kilkoma porcjami zimnej wody a następnie acetonem. Suszyć w eksykatorze próżniowym.

#### Analiza

##### 1) Wyznaczanie temp. topnienia zasadowego octanu berylu

Sprawdzić czystość próbki poprzez wyznaczenie temperatury topnienia i porównać otrzymaną wartość z wartością literaturową.

##### 2) Badanie rozpuszczalności zasadowego octanu berylu

Zbadać rozpuszczalność zasadowego octanu w każdym z następujących rozpuszczalników: wodzie, alkoholu absolutnym, eterze dietylowym i lekkiej benzynie. Następnie należy zinterpretować rozpuszczalność związku w odniesieniu do jego struktury i wiązań.

##### 3) Analiza wagowa baru (chromian baru).

Dokładnie odważoną próbkę BaO<sub>2</sub> (0.3g) rozpuścić w 4 mol kwasie solnym (4 cm<sup>3</sup>). Roztwór rozcieńczyć 100 cm<sup>3</sup> wody i dodawać kroplami rozcieńczony amoniak aż dobrze wymieszany roztwór będzie miał zapach amoniaku; nie dodawać w nadmiarze. Następnie dodać 4 M kwas octowy (1.5 cm<sup>3</sup>) oraz obojętny 4 M octan amonu (7.5 cm<sup>3</sup>). Przygotować roztwór chromianu amonu rozpuszczając dichromian amonu (10g) w wodzie (100 cm<sup>3</sup>) i dodając 4 M wody amoniakalnej aż do zmiany koloru z pomarańczowego na żółty. Roztwór baru ogrzewać do wrzenia a następnie wkraplać z biurety (mieszając) roztwór chromianu(VI) amonu. Pozostawić na łaźni parowej dopóki nie skoaguluje i osiądzie. Następnie do cieczy sklarowanej nad osadem dodać dodatkową porcję chromianu amonu w celu sprawdzenia, czy wszystko się wytrąciło. Zawieszinę ochłodzić, osad zebrać do uprzednio zważonego i wyprażonego tygla. Osad przemywać kilkoma porcjami gorącej wody tak długo aż otrzyma się jasnobrązowy kolor po dodaniu azotanu(V) srebra, co oznacza, że osad nie zawiera nadmiernej ilości chromianu. Tygiel prażyć w piecu w temp. 120°C, po czym ochłodzić go do temp. pokojowej i zważyć. Tygiel ogrzewać ponownie do stałej wagi. Obliczyć zawartość procentową baru w BaO<sub>2</sub> i porównać z wartością teoretyczną.

#### Zagadnienia

Tlenowe połączenia pierwiastków I i II grupy.

Materiały w technice jądrowej (*JA 1043*)

Związki kompleksowe berylowców (*B2 809*)

## **Ałun amonowo – glinowy** **$(NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$**

Preparatyka: 1)  $(NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

Część teoretyczna

Ałuny są to podwójne siarczany metali trój- i jednowartościowych o ogólnym wzorze  $M^I M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ . Zwykły ałun, od którego nadano nazwę tej klasie związków, to siarczan(VI) potasowo-glinowy  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ . Jako metale jednowartościowe w skład ałunów wchodzi: Na, K, Rb, Cs i Tl oraz jon amonowy. Jako metale trójwartościowe w ałunach mogą występować: Al, Cr, Fe, Mn, V, Co, Ga, In, Ti, Rh i Ir. Ałuny są prawdziwymi solami podwójnymi, o czym świadczy fakt, że ich wodne roztwory wykazują fizyczne i chemiczne właściwości składników. Wszystkie ałuny krystalizują w układzie regularnym i mogą tworzyć z sobą roztwory stałe. Jedno- i trójwartościowe jony metali tworzą sieć chlorku sodu. Cząsteczki wody krystalizacyjnej są rozmieszczone w sieci przestrzennej po sześć wokół każdego z kationów. Ałun topi się w temp.  $92.5^\circ C$  nie tracąc wody krystalizacyjnej. Przez ogrzanie powyżej temp. topnienia można go całkowicie odwodnić, przy czym powstaje ałun prażony.

A. Otrzymywanie  $(NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

5g  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  rozpuszcza się w  $10\text{ cm}^3$  gorącej wody ( $80^\circ C$ ) a otrzymany roztwór sący dla otrzymania przesączu zupełnie klarownego. Oddzielnie rozpuszcza się 10 g  $(NH_4)_2SO_4$  w niewielkiej ilości ( $20\text{ cm}^3$ ) wody. Każdy z tych roztworów odparowuje się do początku krystalizacji, po czym wydzielone kryształy rozpuszcza się dodając nieco wody. Po zmieszaniu roztworów odparowuje się je na łaźni wodnej w temp.  $80^\circ C$  do początku krystalizacji, chłodzi do temp. pokojowej, energicznie przy tym mieszając. Wydzielone kryształy odsącza się i przemywa paroma  $\text{cm}^3$  lodowatej wody. Otrzymane kryształy rozpuszcza się w  $10\text{ cm}^3$  wody, roztwór odparowuje i chłodzi jak poprzednio, a wydzielone kryształy przemywa wodą i ponownie rozpuszcza w wodzie ( $10\text{ cm}^3$ ). Po odparowaniu roztworu do początku krystalizacji nie miesza się go, aby otrzymać większe kryształy, które odsącza się, przemywa wodą i krótko suszy w temp. pokojowej (krótko aby nie zwietrzały).

B. Otrzymywanie  $(NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ .

Wrzucić wióry 0.5 g glinu do ciepłej wody ( $5\text{ cm}^3$ ) i dodać małymi porcjami  $15\text{ cm}^3$  2 m NaOH. Jeśli konieczne, to gotować mieszaninę przez kilka minut aż do całkowitego rozpuszczenia się glinu. Usunąć ciemne pozostałości przez odsączenie po uprzednim rozcieńczeniu wodą do objętości  $40\text{ cm}^3$ .

Zmiareczkować  $15\text{ cm}^3$  porcję 2 molowego NaOH przy pomocy 2 m  $H_2SO_4$ , aby wyznaczyć ilość kwasu niezbędną do całkowitego wytrącenia glinu w postaci  $Al(OH)_3$ .

Rozcieńczyć przesącz glinianu wodą ( $50\text{ cm}^3$ ). Ogrzewając i mieszając dodawać kroplami 2 m  $H_2SO_4$  wykorzystując obliczenia z wcześniejszego miareczkowania. Zebrać ilościowo osad  $Al(OH)_3$  przez przesączenie a następnie dwukrotnie przemyć gorącą wodą. Mokry osad dodać do  $20\text{ cm}^3$  wrzącego 2 m  $H_2SO_4$ . Zmyć osad z bibuły tym samym roztworem a następnie gotować go do rozpuszczenia wodorotlenku. Poczekać aż temperatura roztworu opadnie parę stopni poniżej punktu wrzenia i dodać powoli 2 m roztw.  $NH_4OH$ , ciągle mieszając. Jeśli trochę wodorotlenku ponownie się wytrąci dodać nieznaczną ilość 2 m  $H_2SO_4$  do jego rozpuszczenia. Odparować wodę z roztworu na łaźni parowej aż produkt

zacznie krystalizować. Poczekać aż roztwór powoli ostygnie i zebrać kryształy alunu przez odsączenie na lejku Büchnera. Wysuszyć na powietrzu.

#### Analiza

##### Oznaczanie glinu

Dokładnie odważoną próbkę alunu amonowego (0.4g) rozpuścić w 100 cm<sup>3</sup> wody i roztwór ogrzać do temp. 75°C. Do mieszanego roztworu dodawać kroplami 10 cm<sup>3</sup> czynnika utleniającego (5 % roztw. 8-hydroksychinoliny w 2 m kw. octowym). Jeśli nic się nie wytrąca, dodawać kroplami 2 m roztworu octanu amonu, ciągle mieszając. Następnie dodawać kroplami kolejną ilość 2 m octanu amonu (25 cm<sup>3</sup>) aż do wrzenia. Jeśli ciecz nad osadem jest żółta, zebrać osad w uprzednio wysuszonym (140°C) i zważonym lejku piankowym G-4, przemyć kilkoma porcjami zimnej wody, aby usunąć nadmiar czynnika. Osad ogrzewać do stałej masy w temp. 140°C. Obliczyć zawartość procentową glinu w alunie i porównać z wartością teoretyczną.

##### Badanie czystości.

2g preparatu rozpuścić w 25 cm<sup>3</sup> wody, dodać 50 cm<sup>3</sup> 0.1 m EDTA, 10 cm<sup>3</sup> roztworu buforowego (1 mol CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> / 1mol CH<sub>3</sub>COOH), 85 cm<sup>3</sup> bezwodnego alkoholu i 3 cm<sup>3</sup> świeżo przyrządzanego 0.025% ditizonu (difenylotiokarbazonu) w bezw. alkoholu. Nadmiar EDTA odmiareczkuje się 0.1m ZnCl<sub>2</sub> do zmiany barwy z niebieskiej w czerwonawopurpurową. 1 cm<sup>3</sup> 0.1 M EDTA = 0.04533g NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12H<sub>2</sub>O.

##### Analiza DTA i DTG

#### Zagadnienia:

Izomorfizm (*BI 239*)

Akwajony i oksosole pierwiastków grupy IIIA(13) (*CW 367*)

Roztwory stałe

Struktura alunów

Diadochia izowalentna i hetrowalentna

Proces topochemicznego rozpuszczania (*KLI 177*)

Analiza termograwimetryczna (DTA i DTG) (*BI 437*)

## Związki niklu

Preparatyka: 1)  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$   
 2)  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$

Część teoretyczna:

Maksymalny stopień utlenienia niklu wynosi 4. Najbardziej rozpowszechnione są związki na +2 stopniu utlenienia. Wynika to stąd, że wraz ze wzrostem stopnia utlenienia niklu zmniejsza się trwałość jego związków. W wodnych roztworach tworzy zielony uwodniony heksaakwanikiel(II).

Nikiel (II) chętnie tworzy kompleksy głównie o strukturze oktaedrycznej, tetraedrycznej i kwadratowej. Z aminami powstają niebieskie, oktaedryczne kompleksy:  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$  i  $[\text{Ni}(\text{etylenodiamina})_3]^{+2}$

Otrzymywanie  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$

Rozpuścić 12 g  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  w 20 cm<sup>3</sup> ciepłej wody i odsączyć w celu usunięcia wszystkich zanieczyszczeń. Silnie mieszając dodawać 24 cm<sup>3</sup> stężonego amoniaku aż zielony osad wodorotlenku niklu rozpuści się. Pozostawić roztwór w mieszaninie chłodzącej na 30 min., a następnie odsączyć. Przemyc osad amoniakiem (50 cm<sup>3</sup>) i acetonem. Suszyć na powietrzu.

Otrzymywanie  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$

Dodać 5 cm<sup>3</sup> 50% wodnego roztworu etylenodiaminy ("en") do 1,3 g  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  rozpuszczonego w 1,5 cm<sup>3</sup> wody. Przesączyć szkarłatny roztwór, by usunąć ewentualną niewielką ilość nierozpuszczonego osadu, a następnie częściowo odparować na łaźni wodnej. Dodać dwie krople etylenodiaminy i oziębic roztwór w łaźni z lodem. Tworzące się kryształy odsączyć, przemyc dwa razy 95% alkoholem etylowym i wysuszyć na powietrzu. Wydajność wynosi około 60%.

Analiza

1) Oznaczanie amoniaku. Porównanie z zawartością teoretyczną.

Dokładnie 0.2 g kompleksu rozpuścić w 70 cm<sup>3</sup> 0.1 m kwasu solnego, a nadmiar kwasu odmiareczkować 0.1 m wodorotlenkiem sodu, używając czerwieni metylowej jako wskaźnika.

2) Analiza niklu (dimetylogliksym)

Zważyć dokładnie 0.3 g kompleksu do zlewki na 500 cm<sup>3</sup> zaopatrzonej w szkiełko zegarkowe i bagietkę. Dodać 5 cm<sup>3</sup> 6 M kwasu solnego i rozcieńczyć roztwór do 200 cm<sup>3</sup>. Ogrzać wszystko do 75°C i dodać 35 cm<sup>3</sup> alkoholowego roztworu dimetylogliksymu. Zaraz za tym dodawać szybko po kroplic, jednocześnie mieszając aż do pojawienia się osadu, 2 m roztworu amoniaku, a później jeszcze nadmiarowych 20 kropli. Mieszaninę ogrzewać przez 25 min. na łaźni wodnej. Po opadnięciu czerwonego osadu, sprawdzić czy zaszło całkowite strącenie przez dodanie kilku kropli roztworu dimetylogliksymu. Pozostawić osad przez godzinę w temp. pokojowej, a następnie zebrać go przez przesączenie w zważonym tyglu z filtrem ze spiekane szkła (G-4). Osad przemyc zimną wodą do uzyskania przesączu wolnego od jonu chlorkowego. Suszyć osad przez 60 min. w temp. 100 - 120 °C, a następnie oziębic w ekzykatorze i zważyć. Suszenie powtórzyć, aż tygiel i osad osiągną stałą wagę. Oznaczyć zawartość procentową amoniaku w kompleksie i zakładając wzór chemiczny dla

czerwonego osadu  $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2$  obliczyć zawartość procentową niklu w kompleksie. Porównać wyniki z wartościami teoretycznymi.

### 3) UV - VIS

Rozpuścić 5.9 g  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  w minimalnej ilości ciepłej wody (mniej niż  $10 \text{ cm}^3$ ), a następnie dodać do tego  $200 \text{ cm}^3$  n-butanolu,  $25 \text{ cm}^3$  toluenu i 13.1 g tryfenylofosfiny. Przedestylować mieszaninę aż do całkowitego usunięcia wody. Kolbę przenieść do wyparki i odparowywać roztwór aż do ukazania się kryształów. Kryształy zebrać przez odsączenie na lejku Büchnera i natychmiast przekrystalizować w nitrometanie. Kryształy przechowywać w eksykatorze nad  $\text{CaCl}_2$ .

Zarejestrować widmo UV-Vis 0.005 g kompleksu rozpuszczonego w  $10 \text{ cm}^3$  nitrometanu używając 1 cm kuwety. Określić molowe współczynniki ekstynkcji dla zaobserwowanych pasm. Co można powiedzieć o stereochemii kompleksu analizując uzyskane wartości?

### Zagadnienia

Efekt chelatowania (*B1 470*)

Kompleksy okta- i tetraedryczne

Teoria pola krystalicznego (*B1 481*)

**Tlenek itru i prazeodymu –  $Y_2O_3$  i  $Pr_7O_{11}$** 

Preparatyka: 1)  $Y_2O_3$   
2)  $Pr_7O_{11}$

## Część teoretyczna

Pierwiastki ziem rzadkich występują w przyrodzie zespołowo i wykazują duże podobieństwo chemiczne. Stąd jednym z zadań chemii nieorganicznej jest otrzymywanie ich preparatów o wysokiej czystości. W metodach rozdzielania pierwiastków ziem rzadkich stosuje się różne techniki wykorzystujące różnice we właściwościach chemicznych i fizycznych ich związków. Metody rozdzielania pierwiastków ziem rzadkich można podzielić na klasyczne (krystalizacja frakcjonowana, strącanie frakcjonowane, metody utleniania i redukcji) i nowoczesne (ekstrakcja ciecz-ciecz, chromatografia jonowymienna).

Chromatografia jonowymienna jest metodą mającą doniosłe znaczenie w przypadku, gdy chodzi o rozdzielanie jonów o podobnych właściwościach, a więc układów niemożliwych do analizowania innymi metodami. Rozdzielanie chromatograficzne jest oparte na wykorzystaniu różnic w zachowaniu się poszczególnych składników na granicy dwu faz: nieruchomej (jonit) i ruchomej (mieszanina rozdzielana). Jonity – wymiennicze jonowe, to związki organiczne lub nieorganiczne, na powierzchni których znajdują się grupy funkcyjne zdolne do pochłaniania z roztworu jonów przeciwnego znaku i oddania równoważnej ilości jonów o takim samym znaku. Zależnie od obecnych grup funkcyjnych dzielą się na kationity (zawierające najczęściej grupy  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-SO_3H$ , których proton jest wymieniany na kationy) i anionity (zawierające grupy aminowe i amoniowe zdolne do wymiany anionów). Każdy jonit oprócz grupy funkcyjnej, charakteryzuje się rodzajem usieciowania, wielkością ziarna i pojemnością wymienną.

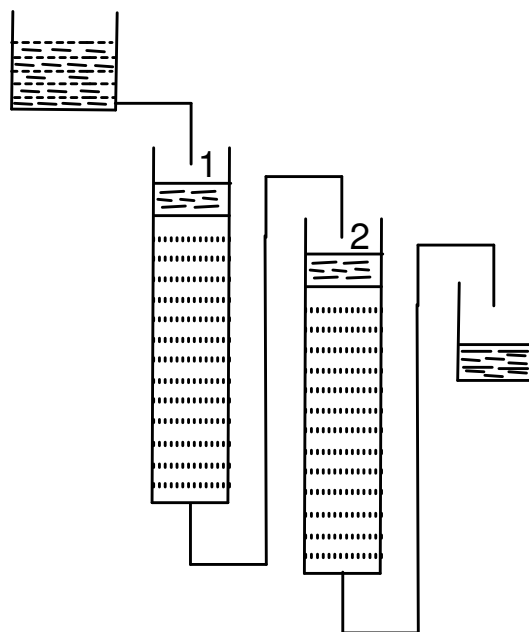
Chromatografia kolumnowa jest niewątpliwie najważniejszą spośród metod rozdzielania chromatograficznego. Prowadzona jest na kolumnie jonitowej, otrzymanej przez napełnienie rury szklanej odpowiednim jonitem. Każda kolumna jonitowa ma określone cechy charakterystyczne, wykorzystywane do teoretycznego zdefiniowania pracy kolumny.

Do rozdzielania mieszanin pierwiastków ziem rzadkich wykorzystuje się dwie metody prowadzenia procesu rozdzielania chromatograficznego na kolumnach jonowymiennych: metodę wymywania i rugowania.

Zakres zastosowań pierwiastków ziem rzadkich jest bardzo rozległy. Tlenki lantanowców znajdują zastosowanie w przemyśle szklarskim i ceramicznym. Właściwości absorpcyjne i emisyjne tych pierwiastków są szeroko wykorzystywane przy produkcji luminoforów i laserów. Czyste lub mieszane tlenki oraz sole są często stosowane jako katalizatory.

Rezultaty procesu rozdzielania ocenia się wykorzystując technikę spektrofotometryczną lub spektrograficzną.

Ćwiczenie wykonuje się przy użyciu zestawu dwóch kolumn jonitowych (Rys.) wypełnionych silnie kwaśnym kationitem (Wofatyt KPS - 200).



Schemat zestawu jonowymiennego

Kolumny stanowią dwie rury szklane, o średnicy 30 mm i długości 600 mm, wypełnione do wysokości 400 mm jonitem (warstwa jonitu winna być stale pokryta kilkucentymetrową warstwą wody lub roztworu).

W celu oczyszczenia jonitu od obecności innych kationów i uzyskania kationitu w formie wodorowej ( $H^+$ ), przepuszcza się  $3 \text{ dm}^3$  4M HCl przez połączone kolumny (patrz rysunek). Po przepuszczeniu przez kolumny całego kwasu, przepłukuje się je wodą destylowaną, aż do uzyskania obojętnego odczynu wycieku.

Kationit w formie amonowej uzyskuje się w wyniku przepuszczenia przez połączone kolumny roztworu chlorku amonu o stężeniu 25 – 30 g  $NH_4Cl$  w  $1 \text{ dm}^3$ , do momentu uzyskania obojętnego odczynu wycieku (około  $3.0 \text{ dm}^3$  roztworu). Podobnie, jak w przypadku HCl, należy przemyć kolumny wodą destylowaną w ilości 1-2  $\text{dm}^3$ .

#### Otrzymywanie $Y_2O_3$ i $Pr_7O_{11}$

- otrzymaną od asystenta mieszaninę tlenków zalać w zlewce  $300 \text{ cm}^3$  wody destylowanej, dodać  $10 \text{ cm}^3$  stężonego HCl i podgrzewać do momentu rozpuszczenia się, dodając od czasu do czasu kryształki chlorowodoru hydroksyloaminy,  $NH_2OH \cdot HCl$ . W czasie rozpuszczania mieszaniny tlenków kontrolować pH roztworu (roztwór powinien być kwaśny i w razie potrzeby obniżyć jego pH za pomocą HCl (1:1)). Otrzymany jasnozielony roztwór rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości  $250 \text{ cm}^3$ . Ustalić jego  $pH = 3 - 4$  przez dodanie wody amoniakalnej (1:1). Przygotowany roztwór chlorków lantanowców wkraplać (z buli z dolnym tubusem lub ze zlewki małymi porcjami) na kolumnę 1 w czasie 30 minut.

- przygotować roztwór chlorku cynku. W tym celu  $20 \text{ g ZnCl}_2$  rozpuścić w  $500 \text{ cm}^3$  wody destylowanej, zakwasić kilkoma kroplami HCl (1:1) do  $pH = 3 - 4$ . Tak przygotowany roztwór wkraplać na kolumnę 2 w czasie 30 minut.

- przemyć każdą kolumnę  $500 \text{ cm}^3$  wody destylowanej.

- przygotować roztwór eluenta:  $5 \text{ dm}^3$  1,5% amoniakalnego roztworu EDTA.

$75 \text{ g}$  kwasu wersenowego zalać  $1 \text{ dm}^3$  wody destylowanej i mieszając dodawać wodę amoniakalną (stęż.) do całkowitego rozpuszczenia się kwasu. Dodać  $30 \text{ cm}^3$  lodowatego kwasu octowego celem zbuforowania roztworu i rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości  $4,0 \text{ dm}^3$ . Ustalić, przez dodanie  $NH_4OH$  lub  $CH_3COOH$ , wartość  $pH$  roztworu równą 7,0 i uzupełnić wodą destylowaną do objętości  $5 \text{ dm}^3$ .



- rozpocząć elucję. Na kolumnę 1 wprowadzić, w sposób ciągły, eluent z taką szybkością, aby w ciągu godziny uzyskać 1 dm<sup>3</sup> wycieku. Obecność jonów Y<sup>3+</sup> i Pr<sup>3+</sup> w wycieku wykrywa się zadając parę kropli wycieku, na szkiełku zegarkowym, paroma kroplami gorącego nasyconego roztworu kwasu szczawiowego – następuje wytrącenie się szczawianu itru (i prazeodymu). Od momentu ukazania się w wycieku jonów Y<sup>3+</sup> zbierać frakcje o objętości 500 cm<sup>3</sup>. Koniec elucji nastąpi wtedy, gdy wyciek nie będzie już zawierał jonów Pr<sup>3+</sup> (próba z kwasem szczawiowym).

- z każdej frakcji wycieku pobrać 50 cm<sup>3</sup> roztworu do analizy spektrofotometrycznej.

- z pozostałych 450 cm<sup>3</sup> frakcji wycieku wytrącić, na gorąco, przez dodanie gorącego roztworu nasyconego kwasu szczawiowego, szczawiany itru i prazeodymu. Szczawiany te, po ostygnięciu roztworów, odsączyć i wyprażyć w temperaturze 900 °C do tlenków.

- frakcje środkowe, obok jonów Y<sup>3+</sup> i Pr<sup>3+</sup> zawierają jony Zn<sup>2+</sup>, które należy usunąć. W tym celu otrzymane tlenki rozpuścić na gorąco w HCl (1:1). Z otrzymanych roztworów chlorków, wytrącić na gorąco, nadmiarem NH<sub>4</sub>OH, wodorotlenki ziem rzadkich. Cynk w postaci związku aminooctowego pozostanie w roztworze (czynności te wykonywać pod dygestorium). Ponownie odsączyć wytrącone wodorotlenki i rozpuścić w rozcieńczonym HCl. Z tak otrzymanych roztworów chlorków itru i prazeodymu, wytrącić jeszcze raz szczawiany, które należy odsączyć i wyprażyć. Otrzymane tlenki itru i prazeodymu zważyć. Z uzyskanej masy tlenków, stanowiących 90% masy poszczególnych frakcji (wytrącenie przeprowadzono z 450 cm<sup>3</sup> roztworu) obliczyć całkowitą masę tlenków danej frakcji.

- analiza spektrofotometryczna. Przeprowadzić pomiar wartości absorpcji roztworów frakcji wycieku zawierających jony Y<sup>3+</sup> i Pr<sup>3+</sup> (po 50 cm<sup>3</sup>), dla długości fali 444 nm.

W oparciu o wcześniej przygotowaną krzywą wzorcową (w układzie współrzędnych: wartość absorpcji – stężenie Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>) obliczyć zawartość Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> w poszczególnych frakcjach, pamiętając, że całkowita objętość frakcji wynosiła 500 cm<sup>3</sup>. Resztę frakcji stanowi Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Uzyskane dane zestawień w tabeli:

| Nr frakcji | Całkowita masa tlenków | Barwa tlenków | % zawartość Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> | % zawartość Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|------------|------------------------|---------------|---|---|
|            |                        |               |   |   |

Zagadnienia:

Wymiana jonowa (*MM1 107*); klasyfikacja metod chromatograficznych, podstawy teoretyczne, chromatografia jonowymienna (*WS1 193, WS2 259, MM2 437*); cechy kolumn jonitowych (*WS1 196*); rola czynnika kompleksującego i rodzaju eluenta w procesie rozdzielania pierwiastków ziem rzadkich (*WS1 194, WC 193*).

## **Nanomateriały ceramiczne do wytwarzania baterii litowych wielokrotnego ładowania**

Preparatyka: 1) cytrynian litu i manganu  
2)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

Część teoretyczna

Spinel traktować należy jako tlenek mieszany, na którego komórkę elementarną składają się 32 luki oktaedryczne i 64 luki tetraedryczne osadzone w następujący sposób:

- w spinelu normalnym  $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_4$  jony  $\text{M}^{\text{II}}$  zajmują luki tetraedryczne, natomiast jony  $\text{M}^{\text{III}}$  luki oktaedryczne np.  $\text{Mg}^{\text{II}}\text{Al}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ .
- w spinelu odwróconym  $\text{M}^{\text{III}}[\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}]\text{O}_4$  wszystkie jony  $\text{M}^{\text{II}}$  zajmują pozycje oktaedryczne, połowa jonów  $\text{M}^{\text{III}}$  zajmuje pozycje tetraedryczne a druga połowa pozycje oktaedryczne np.  $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}]\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $(\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}]\text{O}_4)$ .
- w spinelu mieszanym  $[\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x][\text{M}^{\text{II}}_x\text{M}^{\text{III}}_{2-x}]\text{O}_4$  np.  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .

Takie przedstawienie tlenków spinelowych podaje jedynie proporcje jonów w związku, ponieważ są one często związkami niestechiometrycznymi.

W spinelu manganowo-litowym ( $\text{Li}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  gdzie  $0 < x < 1,33$ ) jony  $\text{Li}^+$  obsadzają pozycje tetraedryczne, natomiast jony  $\text{Mn}^{3+}$  i  $\text{Mn}^{4+}$  są rozmieszczone statystycznie w pozycjach oktaedrycznych.

W ciągu ostatnich lat rozwinięto stosowanie związków insercyjnych litu jako elektrod w bateriach. Łatwa synteza i duża dostępność składników, niska toksyczność (w porównaniu z Ni i Co), niski koszt produkcji oraz odnawialność sprawiają, że są one chętnie stosowane do produkcji baterii.

Wiele badań dotyczy układów anoda węglowo-litowa ( $\text{Li}_x\text{C}_6$  gdzie  $0 < x < 1$ ) katoda  $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ . Główną zaletą tego typu ogniw jest możliwość ich wielokrotnego wykorzystania.

Otrzymywanie  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  można prowadzić drogą spiekania materiałów wyjściowych ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$  z  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  lub  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) a także drogą tworzenia chelatów słabych kwasów a następnie ich poliestryfikację. Powstają w ten sposób stałe polimeryczne żywice, w których kationy są jednocześnie rozdzielone. W tym ćwiczeniu dla otrzymania  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  wykorzystuje się jako prekursorów wielokarboksylany litu i manganu, które rozkłada się termicznie dając tlenki o odpowiednich proporcjach kationów.

### OTRZYMYWANIE CYTRYNIANU MANGANU I LITU

Odważyć odpowiednią ilość  $\text{MnCO}_3$  i  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  tak, aby stosunek molowy jonów Li do Mn wynosił 1:2. Do mieszaniny  $\text{MnCO}_3$  i  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  dodajemy nadmiar ( $2x$ ) gorącego roztworu kwasu cytrynowego w celu zachowania kwaśnego pH. Ciągłe mieszając, ogrzewamy przez 0.5h, odparowujemy mieszaninę po uzyskaniu ujemnego wyniku próby na  $\text{CO}_2$  (w celu przeanalizowania, czy reakcja zaszła całkowicie wykonujemy próbę z HCl 1:1).

Odważyć odpowiednią ilość azotanu(V) manganu i węglanu litu tak, aby stosunek molowy jonów Li do Mn wynosił 1:2. Azotan(V) manganu rozpuścić w minimalnej ilości gorącego roztworu kwasu cytrynowego o takim stężeniu, które zapewni całkowite skompleksowanie jonów Mn i Li. Następnie do roztworu dodajemy odważoną ilość węglanu litu. Całość odparowujemy do sucha na łaźni z wrzącą wodą. UWAGA! Aby zabezpieczyć się przed wydzielającymi się podczas odparowania tlenkami azotu roztwór cytrynianów zadajemy odpowiednią ilość  $\text{NH}_3\text{aq}$ .

#### OTRZYMYWANIE SPINELU MANGANOWO-LITOWEGO

Mieszaninę cytrynianów litu i manganu przenieść ilościowo do wysokiego tygla i przeprowadzić wstępny rozkład termiczny. Czynność prowadzić pod dygestorium gdyż reakcja jest gwałtowna i egzotermiczna.

Następnie rozkład prowadzić w ciągu 4h w piecu mufowym w temperaturze 455 °C. Obliczyć wydajność przeprowadzonego procesu.

Zagadnienia:

Energia sieciowa kryształów jonowych (*BI 226*)

Przewodniki jonowe.

Ogniwa odwracalne.

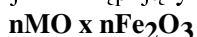
## Otrzymywanie ferrytu litu z cytrynianowych prekursorów

Preparatyka: 1) cytrynian litu i żelaza  
2) LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub>

Część teoretyczna

Ferryty są to ceramiczne materiały ferromagnetyczne będące połączeniami tlenku żelaza(III) z innymi tlenkami metali. Ogólna metoda ich otrzymywania polega na spiekaniu odpowiedniej mieszaniny tlenków w wysokich temperaturach. Tworzenie się ferrytów zachodzi wówczas w wyniku reakcji w fazie stałej tj. reakcji przebiegającej bez udziału fazy gazowej lub ciekłej.

Ogólny wzór ferrytów prostych jest następujący:

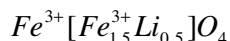


n - liczby naturalne,

M - metal dwuwartościowy np. Fe, Mn, Ni, Cd, Zn.

Jedną z ważniejszych grup ferrytów stanowią ferryty posiadające strukturę spinelu, czyli strukturę regularną o gęstym ułożeniu jonów tlenkowych z jonami metalicznymi obsadzającymi dwa różne rodzaje pozycji śródwęzłowych, tzn: luki tetraedryczne (A) i oktaedryczne (B) o stechiometrii wyrażonej wzorem; AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Komórka elementarna zawiera 32 aniony tlenkowe, a więc tworzy 32 luki oktaedryczne i 64 luki tetraedryczne, które można rozbić na szereg niezależnych krystalograficznie podsieci. W strukturze spinelu 1\2 luk oktaedrycznych określa się jako pozycję B, a 1\8 luk tetraedrycznych jako pozycję A, co daje skład: A<sub>8</sub>B<sub>16</sub>O<sub>32</sub> dla komórki elementarnej.

W ćwiczeniu otrzymujemy ferryt litowy, w którym rozkład kationów jest następujący:



Kationy poza nawiasem znajdują się w pozycjach tetraedrycznych A. Kationy w nawiasie zajmują oktaedryczne luki B. Występuje tutaj dla najbliższych par sąsiadów A-B sprzężenie nadwymiany pomiędzy jonami Fe<sup>3+</sup>, które wykazują właściwości antyferromagnetyczne.

Magnetyczne właściwości ferrytów spinelowych wyjaśnia nam **teoria Neela**. Zgodnie z tą teorią w ferrytach spinelowych o ogólnym wzorze: Me<sup>II</sup>O x Fe<sub>2</sub><sup>III</sup>O<sub>3</sub> obie podsieci kationowe tetraedryczna i oktaedryczna obsadzone są przez jony o różnych momentach magnetycznych. Nie są one tym samym równoważne i mimo antyrównoległego ustawienia kierunków namagnesowania obu podsieci wystąpi pewne namagnesowanie spontaniczne. To właśnie sprawia, że kryształy tego typu przypominają ferromagnetyki. Taki nieskompensowany antyferromagnetyzm został przez Neela nazwany ferrimagnetyzmem. Zgodnie z teorią Neela w sieci spinelowej wyróżnić należy trzy typy oddziaływań wymiennych: A-A, B-B i A-B. Przy czym ujemne oddziaływanie A-B powinno być znacznie silniejsze od ujemnych oddziaływań B-B, A-A. W ferrytach normalnych takich jak ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> i CdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, które zawierają jony diamagnetyczne (Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>) oddziaływania wymienne A-B nie występują, a decydującą rolę odgrywa ujemne oddziaływanie B-B prowadzące do antyrównoległego sprzężenia spinów jonów Fe<sup>3+</sup>. W skutek tego wypadkowy moment magnetyczny cząsteczki będzie równy zeru.

W ferrytach odwróconych powstają dwie podsieci magnetyczne. Jedna z jonów umiejscowionych w pozycjach A, druga z jonów w pozycjach B. Obie podsieci w temperaturze zera absolutnego są namagnesowane spontanicznie do nasycenia w przeciwnych kierunkach, wskutek czego pojawia się wypadkowe namagnesowanie spontaniczne.

Spinel normalny : (M<sup>II</sup>)<sub>A</sub> [M<sub>2</sub><sup>III</sup>]<sub>B</sub> O<sub>4</sub>

Spinel odwrócony : (M<sup>III</sup>)<sub>A</sub> [M<sup>II</sup>M<sup>III</sup>]<sub>B</sub> O<sub>4</sub>

**Otrzymywanie Li Fe<sub>5</sub>O<sub>8</sub>**

Otrzymywanie ferrytu litowego przy zastosowaniu konwencjonalnej metody ceramicznej polegającej na wysokotemperaturowym spiekaniu tlenków lub wodorotlenków żelaza z węglanem litu prowadzi często do otrzymywania materiałów o niskiej jakości gdyż lotność tlenu i litu powyżej 1000 °C decyduje o zmianie właściwości magnetycznych i oporności właściwej.

Inne metody otrzymywania Li Fe<sub>5</sub>O<sub>8</sub>

-metoda suszenia sublimacyjnego

-metoda z zastosowaniem prekursora cytrynianowego

Wykonanie ćwiczenia

Azotany żelaza(III) i litu rozpuścić w wodzie w stosunku stechiometrycznym kationów 1:5. Następnie mieszać z wodnym roztworem kwasu cytrynowego w stosunku molowym kationów do kwasu cytrynowego 1:1. Dodawać kroplami roztwór amoniaku, mieszając ciągle roztwór na mieszadle magnetycznym aż do pojawienia się zapachu amoniaku.

Roztwór ogrzewać przez 30 minut w temp. 90°C. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej roztwór dodawać kroplami do około 100 cm<sup>3</sup> alkoholu etylowego, na mieszadle magnetycznym, aż do całkowitego wytrącenia kompleksu. Jeżeli zamiast osadu powstanie ciecz oleista, należy zlać roztwór z nad cieczy oleistej, dodać do niej etanolu i mieszać tak długo aż preparat osiągnie konsystencję „gęstej pasty” koloru khaki.

Osad odsączyć, wysuszyć w suszarce w temperaturze 100 °C.

Po osuszeniu związek umieszczamy w tyglu porcelanowym i ogrzewamy na średnim płomieniu pod dygestorium. Rozkład prekursora prowadzimy zachowując szczególną ostrożność. Reakcja jest egzotermiczna i może zachodzić gwałtownie. Po zakończeniu rozkładu cytrynianów preparat rozcieramy w moździerzu porcelanowym, rozdzielamy na dwie porcje, które następnie w tyglach wstawiamy do pieca nagrzanego do temperatury 900 °C.

Po 2 godzinach jeden z tygli wyjmujemy z pieca i jego zawartość wysypujemy na zimną blachę, lub na przygotowany wcześniej płaski kawałek suchego lodu (stały CO<sub>2</sub>). Wszystkie czynności należy wykonać możliwie szybko.

Drugi z tygli pozostawiamy w wyłączonym piecu do powolnego wystygnięcia.

Zaproponować jaki wpływ może mieć szybkość chłodzenia preparatu na jego strukturę.

W miarę możliwości przypuszczenia potwierdzić wynikami analizy metodą dyfrakcji rentgenowskiej.

Zagadnienia:

Rentgenograficzne metody badania struktury kryształów (*B1 209, PWA 597*)

Spinele – struktura (*B2 791*)

Właściwości magnetyczne ferrytów o strukturze spinelu (*ST 146*)

Podział materiałów według ich własności magnetycznych (*ST 15*)

Klasyfikacja przemian fazowych (*PWA 143*)

## **Materiały elektroceramiczne i półprzewodniki magnetyczne na bazie ZnO**

Preparatyka: 1) cytrynian cynku i manganu  
2)  $Zn_{1-x}Mn_xO$

Część teoretyczna

Elektroceramiczne materiały stosowane w elektrotechnice mogą być dielektrykami lub półprzewodnikami. Do elektroceramiki zaliczamy porcelany (np. krzemionkową, cyrkonową i korundową), tlenek cynku, węgiel krzemu itp. Materiały elektroceramiczne są wykorzystywane jako materiały izolacyjne i podkładowe. Znajdują one również zastosowanie jako materiały konstrukcyjne np. w warystorach (półprzewodnikowych opornikach o nieliniowej, zależnej od natężenia pola elektrycznego, charakterystyce, wykorzystywanych do stabilizacji napięcia i zabezpieczeń przed przepięciami).

Półprzewodniki to substancje zachowujące się w pewnych warunkach jak dielektryk, a w innych jak przewodnik. Typowymi półprzewodnikami są: krzem, german, arsenek galu lub antymonek galu. Półprzewodniki mają małą szerokość pasma wzbronionego (teoria pasmowa).

Ze względu na typ przewodnictwa wyróżnia się półprzewodniki typu n - inaczej nadmiarowe (występuje tu przewodnictwo elektronowe, liczba elektronów w paśmie przewodnictwa przekracza liczbę dziur przewodzących w paśmie walencyjnym, uzyskuje się je przez domieszkowanie krzemu lub germanu pierwiastkami V grupy nazywanymi donorami) oraz typu p - inaczej niedomiarowe (występuje w nich przewodnictwo dziurowe w paśmie walencyjnym, liczba dziur przekracza liczbę elektronów w paśmie przewodnictwa, uzyskuje się je przez domieszkowanie krzemu lub germanu pierwiastkami III grupy nazywanymi akceptorami).

Cynk występuje w przyrodzie w takich minerałach jak: sfaleryt (ZnFe)S, blenda cynkowa ZnS, smitsonit  $ZnCO_3$  lub wilmenit  $Zn_2SiO_4$ . Proces otrzymywania cynku jest prosty i znany od dawna. Najczęściej siarczek praży się otrzymując tlenek, który redukuje się następnie węglem w temperaturze 1200°C. Tlenek cynku otrzymywany jest następnie przez utlenianie par cynku.

ZnO jest stosowany jako biały pigment farb i filtrach UV w kosmetyce, ponieważ pochłania promieniowanie nadfioletowe i emituje je w zakresie światła widzialnego. Ponadto znajduje zastosowanie jako wypełniacz w przemyśle gumowym, kablowym, tworzyw sztucznych, oraz w farmaceutykach i kosmetykach. Cynk stosuje się do produkcji stopów (mosiądzu), do cynkowania żelaza oraz w ogniwach (np. Leclanchego i cynkowo-tlenowych). ZnO wykazuje zdolność do sublimacji. W ZnO cynk występuje na +II stopniu utlenienia i ma zapełnioną powłokę d, tak więc, jego barwa zależy od defektów sieci krystalicznej. Liczba defektów rośnie wraz z temperaturą.

Celem ćwiczenia jest prześledzenie eksperymentalnych możliwości syntezy materiałów o potencyjnym zastosowaniu w elektronicznych elementach magnetorezystorowych. Jednym z bardziej obiecujących tlenków o właściwościach magnetycznych jest tlenek cynku domieszkowany manganem.

### **OTRZYMYWANIE CYTRYNIANU CYNKU I MANGANU**

Odmierzyć odpowiednią ilość roztworów azotanu(V) cynku i azotanu(V) manganu tak, aby stosunek molowy jonów Zn do Mn wynosił 9:1. Do zlewki zawierającej mieszaninę  $Zn(NO_3)_2$  i  $Mn(NO_3)_2$  dodajemy gorącego roztworu kwasu cytrynowego oraz  $HNO_3$  w ilości

odpowiadającej ilości kwasu powstającego w reakcji otrzymywania cytrynianów. Ciągłe mieszając, ogrzewamy na palniku przez 0.5 h. Następnie roztwór przenosimy do parownicy i na palniku (pod dygestorium) odparowujemy do sucha.

#### OTRZYMYWANIE TLENKU (Zn,Mn)O

Mieszaninę cytrynianów cynku i manganu przenieść do wysokiego tygla i przeprowadzić ich wstępny rozkład. Czynność prowadzić pod dygestorium gdyż reakcja jest gwałtowna i egzotermiczna.

Następnie tygiel z powstałym tlenkiem przenieść do pieca muflowego i w ciągu 4h ogrzewać w temperaturze 400°C. Obliczyć wydajność przeprowadzonego procesu.

Wykonać analizę otrzymanego tlenku metodą rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej (po uzgodnieniu z prowadzącym)

#### **Wyznaczanie rozmiarów kryształitów.**

Szerokość linii refleksów na dyfraktogramie proszkowym jest odwrotnie proporcjonalna do średnich rozmiarów kryształitów. Na dyfraktogramach preparatów polikrystalicznych o bardzo małych rozmiarach kryształitów można zaobserwować poszerzenia refleksów. Ze względnych szerokości różnych linii refleksów na rentgenogramie można wnioskować o kształcie i wielkości kryształitów. Aby wyeliminować czynniki eksperymentalne wpływające również na szerokość refleksów (np. rozbieżność wiązki promieniowania, grubość preparatu) stosuje się substancję porównawczą o wielkości kryształitów  $10^{-3} - 10^{-4}$  cm. Na rentgenogramie linie refleksów substancji porównawczej nie wykazują poszerzenia i można porównać z nimi poszerzenia linii refleksów badanej substancji. Oznaczamy szerokość w połowie wysokości linii substancji badanej i odejmujemy od niej wartość szerokości w połowie wysokości zmierzoną dla blisko leżącej linii substancji porównawczej.

Zagadnienia:

Pasmowa teoria przewodnictwa (*BI 227*)

Półprzewodniki typu n i p (*BI 233*)

Wzrost kryształów ZnO i (Zn,Mn)O metodą transportu chemicznego. (*KLI 176*)

Związki o składzie niestechiometrycznym (*BI 234*)

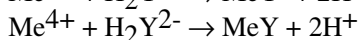
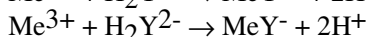
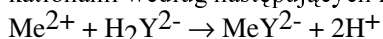
Ceramika tlenkowa (*SZ 215*)

## **Wersenian sodowo-niklowy** **Na<sub>2</sub>NiY**

Preparatyka: 1) Na<sub>2</sub>NiY  
2) kompleksów wersenianowych w roztworach

Część teoretyczna

Kwas etylenodiaminotetraoctowy (EDTA, H<sub>4</sub>Y) tworzy z większością kationów kompleksy o stosunku molowym składników 1:1. Związkiem częściej stosowanym jest jego sól disodowa Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y. W roztworze wodnym jon H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup> ma właściwości kompleksotwórcze. Reaguje z kationami według następujących równań:



W wyniku dodawania Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y do roztworu jonów metalu następuje obniżanie się pH roztworu (wydzielanie się jonów H<sup>+</sup>). Wielkość tego efektu zależy od rodzaju jonów metalu i mocy tworzącego się wiązania. Roztwór Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y ma zwykle pH w granicach 4 – 5. Obniża się ono do około 3, gdy do roztworu dodaje się takie jony jak Cd<sup>2+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>.

Istota tworzenia związków kompleksowych polega na przyłączeniu przez jon centralny pary elektronowej pochodzącej od liganda. Ze względu na obecność sześciu atomów ligandowych sól disodową kwasu etylenodiaminotetraoctowego zalicza się do ligandów wielokleszczowych, a utworzone kompleksy nazywa się kompleksami chelatowymi.

Kompleksy dwu i trójwartościowych pierwiastków występują jako kompleksy anionowe: MeY<sup>2-</sup> i MeY<sup>-</sup>. Związki te mogą być otrzymywane w stanie stałym jako sole sodowe lub potasowe. Reagując z bezbarwnymi kationami, Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y tworzy bezbarwne kompleksy, a w przypadku barwnych kationów obserwuje się pogłębienie barwy kompleksu w porównaniu z samym jonem (NiY<sup>2-</sup> jest niebieski, podczas gdy uwodniony jon Ni<sup>2+</sup> ma barwę zieloną).

Kompleksy chelatowe są zdecydowanie trwalsze od kompleksów prostych. Miarą stabilności kompleksu są stałe trwałości. Kationy jednowartościowe tworzą z Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y kompleksy bardzo słabe. Kompleksy kationów dwuwartościowych są trwalsze a najtrwalsze połączenia tworzą kationy metali trój- i czterowartościowych.

Stale tworzenia kompleksów EDTA z wybranymi jonami metali (log β)

| jon              | log β <sub>MY</sub> | jon              | log β <sub>MY</sub> | jon              | log β <sub>MY</sub> |
|------------------|---------------------|------------------|---------------------|------------------|---------------------|
| Fe <sup>3+</sup> | 25.1                | Zn <sup>2+</sup> | 16.5                | Ca <sup>2+</sup> | 10.7                |
| Cr <sup>3+</sup> | 23.0                | Co <sup>2+</sup> | 16.3                | Mg <sup>2+</sup> | 8.7                 |
| Cu <sup>2+</sup> | 18.8                | Al <sup>3+</sup> | 16.1                | Sr <sup>2+</sup> | 8.6                 |
| Ni <sup>2+</sup> | 18.6                | Ce <sup>3+</sup> | 16.0                | Ba <sup>2+</sup> | 7.8                 |
| Pb <sup>2+</sup> | 18.0                | La <sup>3+</sup> | 15.4                | Li <sup>+</sup>  | 2,8                 |
| Cd <sup>2+</sup> | 16.5                | Mn <sup>2+</sup> | 14.0                | Na <sup>+</sup>  | 1,8                 |

Sól sodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego, Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y, znalazła bardzo szerokie zastosowania:



– jest najpowszechniej stosowanym czynnikiem kompleksującym. Zastosowanie jej jako odczynnika do miareczkowania pozwala uniknąć wielu trudności. Tworzy kompleksy z prawie wszystkimi metalami w stosunku molowym składników 1:1 (wyjątek stanowią metale grupy 1A), a nie stopniowo kilka kompleksów. Ułatwia to obserwację punktu końcowego miareczkowania. Kompleksy te charakteryzują się wysokimi wartościami stałych trwałości (patrz tabela).

– w chemii analitycznej jest stosowana jako substancja podstawowa,

– w medycynie; działanie EDTA polega na usuwaniu toksycznych metali ciężkich hamujących układy enzymatyczne komórek, które dostają się do organizmu człowieka wraz z zanieczyszczonym powietrzem, wodą i pożywieniem; ma współdziałanie w oczyszczaniu naczyń krwionośnych ze złogów cholesterolowych, którym zazwyczaj towarzyszy wapń; wpływa na utrzymywanie równowagi między ilością wolnych rodników a neutralizującym je układem antyoksydacyjnym (niszczenie wolnych rodników, które uszkodzają struktury błon komórkowych, materiał genetyczny (DNA), unieczynniają niektóre enzymy oraz obniżają sprawność układu odpornościowego); jako środek wspomagający w leczeniu przewlekłych infekcji bakteryjnych bądź wirusowych, w niektórych grzybicach.

– w stomatologii; EDTA stosowany łącznie z NaOCl skutecznie usuwa zarówno organiczne i nieorganiczne substancje znajdujące się w zębinie, jak i niektóre organiczne składniki miazgi.

– w rolnictwie i ogrodnictwie jako dodatek do nawozów mikroelementowych np.: REXOLIN ABC (1% roztwór) - 5,5-7,5 Co-EDTA, Cu-EDTA, Fe-EDTA, Mn-EDTA i Zn-EDTA (nieschelatowany B, Mg, Mo).

Kwas etylenodiaminotetraoctowy (EDTA,  $H_4Y$ ), biały, krystaliczny, ciężar cząsteczkowy 292.1. Słabo rozpuszcza się w wodzie. Równowagi dysocjacji określają następujące wartości:  $pK_1=2.0$ ,  $pK_2=2.67$ ,  $pK_3=6.16$ ,  $pK_4=10.26$ .

Sól disodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego ( $Na_2H_2Y$ ), krystalizuje z udziałem 2 cząsteczek wody, ciężar cząsteczkowy 372.1. W wodzie jest umiarkowanie rozpuszczalna. W roztworze zachowuje się jak kwas średniej mocy.

#### Otrzymywanie $Na_2NiY$

Odważyć 4.24 g (0.015 mola) siedmiowodnego siarczanu(VI) niklu(II),  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ . Naważkę rozpuścić w 50  $cm^3$  wody destylowanej. Dodać 5.58 g (0.015 mola)  $Na_2H_2Y$  (dwuwodna sól sodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego). Zlewkę z otrzymanym roztworem przenieść pod dygestorium i lekko ogrzać w celu szybszego rozpuszczenia się  $Na_2H_2Y$ . Po całkowitym rozpuszczeniu się soli, roztwór ogrzać do wrzenia i delikatnie miesząc odparować do objętości około 10-15  $cm^3$ . Następnie roztwór schłodzić w łaźni lodowej, a wytrącone kryształy odsączyć na lejku Büchnera i przemyć 10  $cm^3$  etanolu. Wysuszyć je na powietrzu lub w suszarce w temp. 50-70 °C.

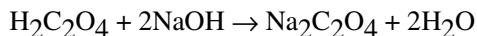
#### Badanie tworzenia się kompleksów wersenianowych w roztworach

W celu zbadania tworzenia się kompleksów wersenianowych w roztworze należy przygotować mianowany 0.01 molowy roztwór NaOH i 0.01 molowe roztwory  $Na_2H_2Y$  (100  $cm^3$ , odważyć 0.372 g) i wybranych jonów  $Me^{n+}$  (n = 1, 2 i 3 np.:  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ln^{3+}$ ) po 25  $cm^3$  (odpowiednie naważki 3 soli, wytypowanych przez prowadzącego, obliczyć na podstawie mas molowych).

Aby przygotować 500  $cm^3$  około 0.01 molowego NaOH należy na szkiełku zegarkowym szybko odważyć 0.2-0.25g NaOH (NaOH jest higroskopijny). Naważkę przenieść do kolby miarowej i uzupełnić kolbę wodą destylowaną do kreski.

W celu ustalenia miana NaOH metodą alkacymetryczną, do 3 kolb stożkowych, o pojemności 250  $cm^3$ , odważyć po około 0.015-0.02 g  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  (z dokładnością do 0.0001 g). Odważony kwas rozpuścić w 100  $cm^3$  wody, dodać 3-4 krople roztworu fenoloftaleiny i miareczkować z biurety roztworem NaOH do pojawienia się malinowego zabarwienia

roztworu. Z uzyskanych danych obliczyć średnie stężenie molowe roztworu NaOH dla reakcji zachodzącej według równania:



Następnie przystąpić do pH-metrycznego miareczkowania roztworu  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ .

Do naczynia pobrać dokładnie  $15 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ , dodać  $20 \text{ cm}^3$  wody destylowanej i całość miareczkować z biurety mianowanym roztworem NaOH (po  $0.2 - 0.5 \text{ cm}^3$ ) mierząc za każdym razem pH roztworu. Aby zapewnić dobre mieszanie roztworu wykorzystać w tym celu mieszadło magnetyczne. Miareczkowanie zakończyć, gdy roztwór przyjmie pH=11.

W przypadku miareczkowania układu  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  z wybranymi jonami metali postępować dokładnie tak samo. Pobrać dokładnie  $15 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ , dodać  $20 \text{ cm}^3$  wody destylowanej i dokładnie  $15 \text{ cm}^3$  roztworu jonu metalu. Całość miareczkować z biurety roztworem NaOH wkraplając go po  $0.2 - 0.5 \text{ cm}^3$ . Miareczkowanie przerwać, gdy roztwór przyjmie pH=10.5 – 11. Takie miareczkowanie wykonać dla każdego z wybranych jonów metali.

#### Analiza

– sprawdzić czy otrzymany wersenian sodowo-niklowy jest hydratami. W tym celu odważyć około 0.3g otrzymanego  $\text{Na}_2\text{NiY}$  (z dokładnością do 0.0001g). Naważkę przenieść do suszarki i suszyć w temp.  $120 - 140 \text{ }^\circ\text{C}$ , w czasie 2 godzin. Na podstawie ewentualnego ubytku masy wyznaczyć liczbę cząsteczek wody w otrzymanym kompleksie. W oparciu o wyznaczoną strukturę obliczyć wydajność reakcji otrzymywania  $\text{Na}_2\text{NiY}$  w przeliczeniu na użyty  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

– wykreślić, na papierze milimetrycznym, krzywe miareczkowania pH-metrycznego (w układzie zmiana pH od liczby moli dodanego NaOH) roztworu  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  i roztworów badanych kompleksów. Na podstawie otrzymanych wykresów zaproponować przybliżoną strukturę tworzących się kompleksów (protonowane lub inne).

#### Zagadnienia

Związki koordynacyjne (*AB2 463, KLI 71, CW 187*), trwałość kompleksów chelatowych (*AB2 474, KLI 226, CW 204*) kinetyka i mechanizmy wymiany ligandów w kompleksach (*AB2 479 CW 209, KLI 230*), potencjometria (*MM2 193, ES 323*).

Ćwiczenie Nr 

|   |   |
|---|---|
| 1 | 9 |
|---|---|

## **Sole podwójne**

Preparatyka: 1)  $\text{KCuCl}_3$   
 2)  $2 \text{KCl} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Część teoretyczna

Sole podwójne odznaczają się tym, że w roztworze wodnym dysocjują tak jak gdyby ich sole składowe występowały niezależnie od siebie, np.:  $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Jest to cecha charakterystyczna soli podwójnych, odróżniająca je od związków kompleksowych. Trwałość jonów kompleksowych określa stała wtórnej dysocjacji. Sól podwójną można uważać za związek kompleksowy odznaczający się całkowitą dysocjacją wtórną.

Sole podwójne w stanie krystalicznym mają odmienną strukturę sieciową niż składniki pojedyncze.

### Otrzymywanie $\text{KCuCl}_3$

12 g kwaśnego węgla potasu  $\text{KHCO}_3$  rozpuścić w 20  $\text{cm}^3$  ciepłej wody. Przy pomocy biurety dodawać 5 molowy kwas solny aż do momentu, gdy papierek lakmusowy zanurzony w roztworze zabarwi się na kolor jasnoczerwony. Odczytać na biurecie ilość  $\text{cm}^3$  dodanego kwasu i dodać następną taką samą objętość kwasu. Wysycić roztwór zasadowym węglanem miedzi (ok. 13 g). Niewielki nadmiar węgla oddzielić przez przesączenie i roztwór odparować do połowy początkowej objętości. Następnie zlewkę z zawartością umieścić w łaźni wodnej i kontynuować odparowywanie aż do otrzymania gęstej masy. Po jej otrzymaniu dodać 20  $\text{cm}^3$  ogrzanego lodowatego kwasu octowego i całość dobrze wymieszać. Preparat wstawić do eksykatora ze stęż. kwasem siarkowym aż do ochłodzenia. Potem zlać kwas octowy i kilkakrotnie przemyć osad następnymi porcjami kwasu. Na koniec przemyć osad alkoholem.

### Otrzymywanie $2 \text{KCl} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Do 25  $\text{cm}^3$  wody destylowanej znajdującej się w cylindrze miarowym dodać stęż.  $\text{HCl}$  do objętości 50  $\text{cm}^3$ . Następnie wysycić roztwór 14 g zasadowego węgla miedzi i dodać roztwór 15 g  $\text{KCl}$  w 30  $\text{cm}^3$  wody. Po odsączeniu nie rozpuszczonych pozostałości roztwór zatężyć w temp. ok. 50  $^\circ\text{C}$  do momentu pojawienia się pierwszych kryształów, po czym pozostawić do ochłodzenia. Zlać roztwór znad osadu i osad przemyć kilkakrotnie przez dekantację acetonem, aż do otrzymania niebieskich kryształów wolnych od zanieczyszczeń.

Zagadnienia:

Diagramy fazowe ciecz – ciało stałe (*PWA 196*)

Związki addycyjne.

Dysocjacja wtórna.

Ałuny.

### **8-hydroksychinolinian glinu i cynku** **$Al(C_9H_6ON)_3$ i $Zn(C_9H_6ON)_2$**

Preparatyka: 1)  $Al(C_9H_6ON)_3$   
2)  $Zn(C_9H_6ON)_2$

Część teoretyczna

Związki kompleksowe składają się z atomu centralnego i ligandów, tj. skoordynowanych przez atom centralny jonów lub cząsteczek obojętnych, ułożonych w ściśle określonym porządku wokół atomu centralnego. Związki kompleksowe można podzielić na dwie zasadnicze grupy: nieorganiczne kompleksy proste i kompleksy chelatowe. W nieorganicznych kompleksach prostych ligandy zawierają jeden atom ligandowy i zajmują jedno miejsce w sferze koordynacyjnej metalu. Wśród nieorganicznych prostych związków kompleksowych wyróżnia się następujące grupy: akwakompleksy  $[Eu(H_2O)_9]^{3+}$ , aminakompleksy  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ , halogenokompleksy  $[HgCl_4]^{2-}$ , cyjanokompleksy  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ , kompleksy tiosiarczanowe, siarczkowe, tiocyjanianowe.

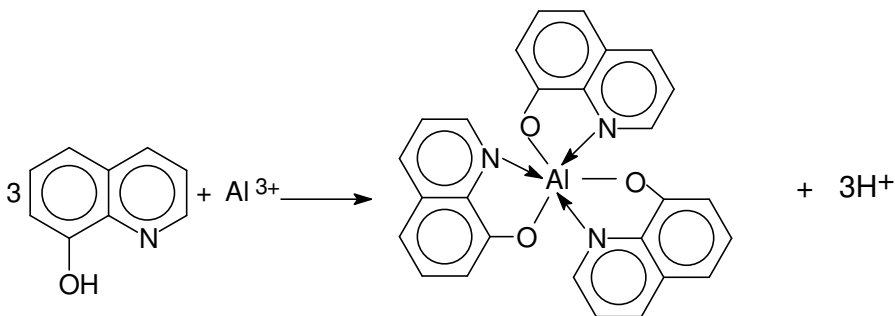
W kompleksach chelatowych ligandy (najczęściej związki organiczne) zawierają więcej niż jeden atom ligandowy i zajmują więcej niż jedno miejsce w sferze koordynacyjnej metalu. Ligandy zajmujące dwa lub więcej miejsc koordynacyjnych noszą nazwę chelatowych, wielokleszczowych lub wielofunkcyjnych.

Wśród związków chelatowych na szczególną uwagę zasługują kompleksy obojętne, tzw. związki wewnątrzkompleksowe. W kompleksach tych dodatnie ładunki jonów metali są zubożnione ujemnymi ładunkami ligandów. Przykładem liganda tworzącego kompleks obojętny jest 8-hydroksychinolina.

8-hydroksychinolina (oksyna,  $C_9H_6OHN$ ) to związek organiczny o temperaturze topnienia  $75 - 76\text{ }^\circ\text{C}$  i temperaturze wrzenia  $267\text{ }^\circ\text{C}$ . Trudno rozpuszcza się w wodzie i eterze, łatwo zaś w alkoholu i rozcieńczonych zasadach. Antyseptyk. Stosowana jest w nieorganicznej chemii analitycznej do selektywnego strącania jonów metali. Tworząc kompleksy obojętne, działa jako organiczny ligand bidentny. Kompleksy takie fluoryzują, gdy podda się je ekspozycji na promieniowanie ultrafioletowe.

Ta właściwość 8-hydroksychinolinoliny spowodowała, że znalazła ona zastosowanie w kryminalistyce do wykonywania szybkich testów na obecność jonów metali w materiałach dowodowych.

8-hydroksychinolina strąca jony glinu i cynku, w postaci wewnętrznych chelatów, ze środowiska kwasu octowego lub amoniakalnego (pH 4 – 10) w postaci objętościowych, żółtozielonych osadów. Kompleksy te są trudno rozpuszczalne w wodzie, natomiast dobrze rozpuszczają się w rozpuszczalnikach niepolarnych (chloroform, tetrachlorek węgla, benzen).



Otrzymywanie  $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ 

Odważyć na wadze 2.5g  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Naważkę rozpuścić w zlewce na 500 cm<sup>3</sup>, w około 150 cm<sup>3</sup> wody. Roztwór ogrzać do temperatury około 70 – 80 °C na łaźni wodnej. Zgasić palnik. Dodać 30 cm<sup>3</sup> 5%-owego metanolowego lub etanolowego roztworu 8-hydroksychinoliny. Następnie, mieszając wkraplać 100 cm<sup>3</sup> 30%-owego roztworu octanu amonowego wcześniej ogrzanego do temperatury około 50 – 60 °C. Oksynian glinu ma barwę żółtozieloną (żółte zabarwienie cieczy nad skoagulowanym osadem wskazuje na obecność nadmiaru oksyny w roztworze). Po strąceniu osadu zlewkę przykryć szkiełkiem zegarkowym i pozostawić na 45 minut w łaźni. Zawartość zlewki ochłodzić i roztwór sączyć przez lejek Büchnera. Odsączony osad starannie przemyć gorącą wodą, aż do całkowitego odmycia wolnej 8-hydroksychinoliny (przesącz nie powinien dawać ciemnego zabarwienia ze słabo kwaśnym roztworem Fe (III)), a na końcu niewielką ilością alkoholu. Osad suszyć w temperaturze 110 – 130 °C, zważyć i obliczyć wydajność reakcji otrzymania kompleksu.

Otrzymywanie  $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ 

$\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$  otrzymuje się w podobny sposób, jak 8-hydroksychinolinian glinu. Różnica polega tylko na tym, że do reakcji odważa się 0.5g  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (lub 0.2g  $\text{ZnCl}_2$  albo 0.35g  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), naważkę rozpuszcza w 100 cm<sup>3</sup> wody, dodaje 15 cm<sup>3</sup> 5% roztworu 8-hydroksychinoliny i 50 cm<sup>3</sup> buforu amonowego o pH=8 (bufor taki otrzymuje się w wyniku zmieszania 5 cm<sup>3</sup> 0.2 M  $\text{NH}_4\text{OH}$  i 45 cm<sup>3</sup> 0.2 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

## Analiza

Za pomocą lampy UV, stosując długości fal  $\lambda_{\text{wzb}} = 254$  i 366 nm, sprawdzić czy otrzymany 8-hydroksychinolinian glinu i cynku wykazuje luminescencję w postaci ciała stałego i 0.001M chloroformowego roztworu. Jaką barwę emisji obserwuje się w każdym przypadku? Czy zmiana  $\lambda_{\text{wzb}}$  wpływała na zmianę intensywności emisji?

## Zagadnienia

Chemia koordynacyjna (*AB2 461, CW 187, KLI 71*); glin i jego związki (*CW 363 i 705, AB3 779, KLI 358*); cynk i jego związki (*CW 487, AB3 958, KL2 657*); absorpcja i emisja promieniowania (*SP 19 i 54, MM3 31, WS2 65 i 100, ES 91 i 199, GW 93*).

## **Tiocyanian miedzi(I) i siarczan tetraaminamiedzi(II)** **$Cu_2(SCN)_2$ i $[Cu(NH_3)_4]SO_4$**

Preparatyka: 1)  $Cu_2(SCN)_2$   
2)  $[Cu(NH_3)_4]SO_4$

### Część teoretyczna

Miedź to czerwony, kowalny i wytrzymały metal o niezbyt wysokiej temperaturze topnienia. Jest metalem półszlachetnym (potencjał normalny  $Cu^{2+}/Cu$  wynosi 0.52V), stąd miedź nie rozpuszcza się w kwasach nieutleniających. W stanie czystym jest doskonałym przewodnikiem ciepła i elektryczności (lepszym przewodnikiem jest tylko srebro), dlatego znajduje szerokie zastosowanie jako przewodnik elektryczny i w urządzeniach grzewczych. Jest składnikiem wielu stopów, ze złotem miesza się w każdym stosunku. Związki miedzi są stosowane w chemii organicznej w reakcjach utleniania, fluorowcowania, sprzęgania, katalizują różnorodne reakcje, tworzą z innymi związkami nadprzewodniki.

Miedź tworzy związki na I i II stopniu utlenienia. Jon  $Cu^+$  jest nietrwały w roztworze wodnym, ulega w nim dysproporcjonowaniu na miedź i jon  $Cu^{2+}$ . Jon  $Cu^+$ , według Pearsona, jest bardziej miękkim kwasem niż jon  $Cu^{2+}$ . Dlatego miedź(I) trwałe związki lub kompleksy tworzy z łatwo polaryzującymi się anionami lub ligandami, natomiast z oksoanionami trwalsze są związki miedzi(II). Związki miedzi(I) są diamagnetyczne i bezbarwne. Jon  $Cu^+$  tworzy przeważnie związki o strukturze liniowej lub tetraedrycznej, podczas gdy jon  $Cu^{2+}$  głównie o strukturze kwadratowej lub oktaedrycznej. Uwodniony jon  $Cu^{2+}$   $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$  ma barwę jasnoniebieską i występuje w wodnych roztworach soli oraz w niektórych kryształach. Barwa niebieska stałego  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  jest wywołana obecnością jonu  $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$  – struktura kwadratowa płaska. Piąta cząsteczka wody wiąże ten jon z anionem  $SO_4^{2-}$ .

Tiocyanian miedzi(I),  $Cu_2(SCN)_2$ , biały, w wodzie i kwasie octowym prawie nierozpuszczalny, rozpuszcza się w roztworach wody amoniakalnej i eteru etylowego, w roztworach kwasów mineralnych ulega rozkładowi.

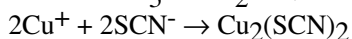
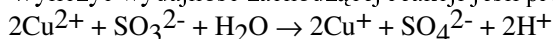
Siarczan tetraaminamiedzi(II)  $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ , ciemnoniebieski, podczas ogrzewania nietrwały, nierozpuszczalny w alkoholu, rozkłada się w gorącej wodzie.

### Otrzymywanie $Cu_2(SCN)_2$

0.75 g pięciowodnego siarczanu(VI) miedzi(II),  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , rozpuścić w 150 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Do otrzymanego roztworu dodawać kroplami (około 3 – 5 kropli), bardzo rozcieńczony roztwór amoniaku do momentu lekkiego zmętnienia cieczy (powstały osad nie rozpuszcza się po wymieszaniu bagietką). Przy nadmiarze amoniaku tworzy się związek kompleksowy – siarczan(VI) tetraaminamiedzi(II) o barwie ciemnoniebieskiej (w przypadku jego powstania należy ćwiczenie rozpocząć od początku). Następnie dodać 20 cm<sup>3</sup> roztworu  $H_2SO_4$  (rozcieńczonego wodą w stosunku 1:5) i 40 cm<sup>3</sup> 5% roztworu wodorosiarczanu(IV) sodu ( $NaHSO_3$ ) lub disiarczanu(IV) sodu ( $Na_2S_2O_5$ ; pirosiarczyn sodu). Tak otrzymany roztwór ogrzać do wrzenia i wlać powoli, ciągle mieszając, 30 cm<sup>3</sup> 10% roztworu tiocyjanianu amonu ( $NaSCN$ ) - jeżeli powstały osad ma ciemne a nie białe zabarwienie dodać więcej roztworu reduktora. Po opadnięciu powstałego osadu na dno zlewki sprawdzić, czy nastąpiło całkowite strącenie osadu, dodając jeszcze trochę roztworu tiocyjanianu amonu. Roztwór z wytrąconym osadem pozostawić pod przykryciem na 1 – 2 godziny, a następnie przesączyć przez wcześniej zważony tygiel z dnem porowatym G4.

Osad przemyć kilkakrotnie zimnym 0.1% roztworem NaSCN z niewielkim dodatkiem NaHSO<sub>3</sub> lub Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i wysuszyć w temperaturze 110 °C (około 2 h).

Wyliczyć wydajność zachodzącej reakcji jeśli proces przebiegał według równań:



#### Otrzymywanie [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub>

W moździerzu rozdrobnić krystaliczny siarczan(VI) miedzi(II) (CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O). Odważyć 5 g tej soli, przenieść naważkę do małej zlewki i rozpuścić w mieszaninie składającej się z 5 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i 7.5 cm<sup>3</sup> stężonego amoniaku. W przypadku, gdyby siarczan miedzi nie rozpuścił się w całości, roztwór przesać przez sączek z bibuły filtracyjnej. Następnie, mieszając roztwór, dodać porcjami 10 cm<sup>3</sup> alkoholu etylowego. Roztwór pozostawić do krystalizacji (30 minut) w zlewce z lodem. Wydzielone ciemnoniebieskie kryształy odsączyć na lejku Büchnera. Przemyć je 10 cm<sup>3</sup> mieszaniny składającej się z 5 cm<sup>3</sup> alkoholu i 5 cm<sup>3</sup> stężonego amoniaku, a następnie 10 cm<sup>3</sup> czystego alkoholu. Przemyte kryształy osuszyć wstępnie na lejku Büchnera (mieszając je delikatnie bagietką do momentu powstania dość sypkiego proszku) a następnie suszyć na powietrzu lub w suszarce (w temperaturze nie przekraczającej 40 °C, około 1 h), zważyć i wyliczyć wydajność na podstawie równania zachodzącej reakcji:



#### Analiza

Niewielką ilość [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub> umieścić w suchej probówce. Trzymając u wylotu probówki zwilżony wodą destylowaną papierek lakmusowy ogrzewać probówkę w płomieniu palnika. Obserwować zmianę barwy papierka i osadu. Zapisać równanie przebiegającej reakcji.

#### Zagadnienia

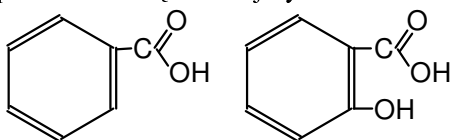
Miedź – otrzymywanie, zastosowanie, związki miedzi(I) i (II) (AB3 940, CW 588, KL2 631)

## **Benzoesan miedzi i salicylan niklu** **(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>Cu i (HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO)<sub>2</sub>Ni**

Preparatyka: 1) (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>Cu  
2) (HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO)<sub>2</sub>Ni

Część teoretyczna

W aromatycznych kwasach karboksylowych grupa karboksylowa związana jest bezpośrednio z atomem węgla pierścienia aromatycznego. Aromatyczne kwasy karboksylowe, podobnie jak kwasy alifatyczne, posiadają nazwy potoczne. I tak, kwas benzenokarboksylowy, to kwas benzoesowy a kwas o-hydroksybenzoesowy, to kwas salicylowy. Kwas benzoesowy jest najprostszym kwasem aromatycznym. Trudno rozpuszcza się w wodzie (w temp. 20 °C – 0.28 g w 100 cm<sup>3</sup> a w 95 °C – 6,9 g w 100 cm<sup>3</sup>), dobrze w rozpuszczalnikach organicznych (w wyższych alkoholach alifatycznych, acetonie, tetrahydrofuranie i innych polarnych rozpuszczalnikach). Podobnie jak kwas benzoesowy, kwasy monohydroksybenzoesowe są bezbarwnymi substancjami krystalicznymi trwałymi na powietrzu. Kwasy te występują w trzech odmianach: orto-, meta- i para-. Są słabo rozpuszczalne w wodzie w temp. pokojowej (salicylowy 0.18g w 100 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O w temp. 20 °C), natomiast dobrze rozpuszczają się w etanolu i eterze. Kwas salicylowy działa drażniąco na skórę i oczy. Ma zdolność do tworzenia wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych. Wprowadzenie różnych grup funkcyjnych w położenie meta- i para- względem grupy karboksylowej wzmacnia lub osłabia własności kwasowe, zgodnie z efektami rezonansowymi i indukcyjnymi wywieranymi przez te grupy. Wszystkie podstawione w pozycji orto- kwasy benzoesowe bez względu na charakter podstawnika są mocniejszymi kwasami niż kwas benzoesowy.



Kwasy: benzoesowy i salicylowy

Kwas o-hydroksybenzoesowy (salicylowy) może tworzyć w roztworach dwie formy jonowe (OHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO)<sup>-</sup> i (OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO)<sup>-2</sup>, podczas gdy kwas benzoesowy tylko jedną (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO)<sup>-</sup>. Kwas salicylowy w reakcjach z jonami metali może oddziaływać jako ligand zarówno jedno-,

dwu- jak i trójpoząycyjny, natomiast benzoesowy maksymalnie jako dwupoząycyjny.

Benzoesan sodowy (sól sodowa kwasu benzoesowego) hamuje wzrost bakterii, stąd często dodawany jest do środków spożywczych, jako środek konserwujący E210, przedłużający trwałość produktów spożywczych. Kwas benzoesowy stosowany jest również w przemyśle farmaceutycznym i perfumeryjnym oraz jako antyseptyk. Pochodna aminowa kwasu benzoesowego, kwas *para*-aminobenzoesowy, jest składnikiem kwasu foliowego zaliczanego do witamin (B); zaś jego estry (m.in. nowokaina) wykorzystywane są w medycynie do znieczulenia miejscowego.

Kwas salicylowy jest natomiast cennym środkiem leczniczym. Jego acetylowa pochodna - aspiryna (HOOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCOCH<sub>3</sub>) jest znanym środkiem przeciwbólowym i przeciwgorączkowym. Stosuje się go do produkcji leków przeciwbakteryjnych, przeciwgruźlicznych, przeciwreumatycznych. Ma zastosowanie również przy produkcji barwników i środków zapachowych.

Otrzymywanie (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>Cu · nH<sub>2</sub>O

Odważyć 1.07 g azotanu(V) miedzi(II), Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i 1.47 g kwasu benzoesowego. Naważki rozpuścić w oddzielnych zlewkach w 30 cm<sup>3</sup> wody destylowanej (kwas benzoesowy rozpuszczać w wodzie z dodatkiem rozc. NH<sub>4</sub>OH). Otrzymany roztwór soli amonowej kwasu benzoesowego doprowadzić do pH ~5.6 (za pomocą rozc. roztworów HNO<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>OH). Tak przygotowane roztwory zmieszać ze sobą w temperaturze pokojowej.



Wytrącony, w wyniku mieszania, drobnokrystaliczny osad mieszać na mieszadle magnetycznym w roztworze macierzystym przez 0.5 h. Powstały kompleks odsączyć na lejku Büchnera, stosując sączi do sączenia osadów drobnokrystalicznych. Przemyc wodą destylowaną do zaniku jonów amonowych i suszyć w temp. pokojowej lub w suszarce w temp. 50 °C.

Sprawdzenie obecności jonów  $\text{NH}_4^+$

Odczynnik Nesslera (alkaliczny roztwór jodortęcianu potasu  $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$ ) stosuje się do wykrywania amonu tylko w bardzo rozcieńczonych roztworach soli amonowych. W obecności związków amonowych powstaje, zależnie od stężenia, żółte lub brunatne zabarwienie. Reakcja jest niezwykle czuła.

Otrzymywanie  $(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2\text{Ni} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

W celu otrzymania salicylanu niklu odważyć 3.86g siedmiowodnego siarczanu(VI) niklu(II),  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  i 4.14g kwasu salicylowego dla przygotowania 25  $\text{cm}^3$  wodnych roztworów tych związków.

Ponieważ kwas salicylowy jest w wodzie słabo rozpuszczalny należy przeprowadzić go w sól sodową. W tym celu dodawać do roztworu kwasu, kroplami, 2M roztwór NaOH, mieszając całość na mieszadle magnetycznym. Po zakończeniu rozpuszczania kwasu, pH roztworu ustawić w zakresie 5.0 – 9.0. Zmieszać oba roztwory. Roztwór uzyskany po zmieszaniu składników mieszać na mieszadle magnetycznym przez 15 minut. Wytrącony osad przesączyć na lejku Büchnera (w razie potrzeby złożyć razem 2 – 3 sączi do sączenia osadów drobnokrystalicznych). Osad szybko przemyc wodą, następnie małą ilością etanolu i suszyć w temp. pokojowej lub w suszarce w temp. 50 °C.

Analiza

Ponieważ oba związki otrzymuje się w postaci hydratów, należy wyznaczyć liczbę cząsteczek wody występującą w ich strukturach. W tym celu odważyć po 0.2 g otrzymanych soli (z dokładnością do 0.0001 g). Obie naważki przenieść do suszarki i suszyć w temp. 160 °C, w czasie 2 h. Na podstawie ubytku masy wyznaczyć liczbę cząsteczek wody w otrzymanych kompleksach.

W oparciu o wyznaczone struktury obliczyć wydajności przebiegających reakcji otrzymywania salicylanu niklu i benzoesanu miedzi.

Zarejestrować widma IR w KBr. Określić na ich podstawie, w jaki sposób w koordynacji bierze udział grupa  $-\text{COOH}$ . Czy ligand jest jedno- czy dwukleszczowy?

Zagadnienia:

Miedź, związki miedzi (AB3 940, CW 588); nikiel, związki niklu (AB3 919, CW 584); związki kompleksowe miedzi i niklu (AB3 927 i 955, CW 591); analiza termiczna (GW 418, TG 445, WS2 373).

## **Azotek boru, BN**

Preparatyka: 1) BN

Część teoretyczna

Polimer, to substancja powstająca w wyniku połączenia się wielu jednakowych cząsteczek o właściwościach odmiennych od wyjściowego związku. Ze względu na sposób otrzymywania, polimery dzielą się na naturalne i syntetyczne, a ze względu na pierwiastki wchodzące w skład polimeru, na nieorganiczne i organiczne.

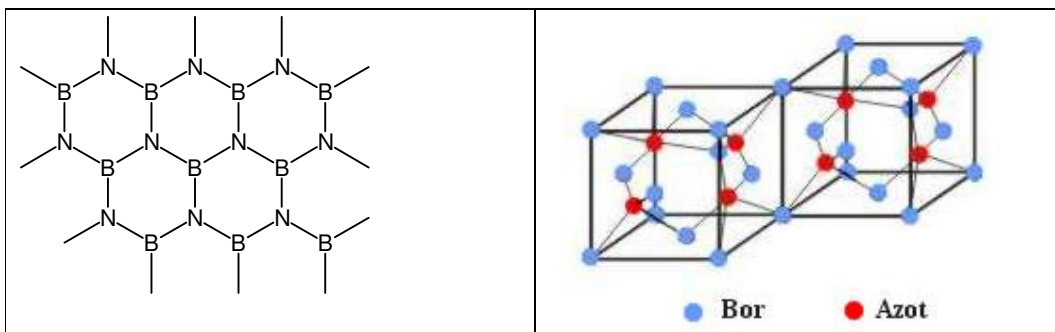
Polimery nieorganiczne to kowalencyjne związki wielkocząsteczkowe. Istnieją dwa typy polimerów nieorganicznych: polimery z łańcuchem głównym zbudowanym z atomów innych niż atomy węgla z przyłączonymi podstawnikami nieorganicznymi i organicznymi oraz polimery z nieorganicznymi grupami bocznymi przyłączonymi do organicznego szkieletu. Polimery nieorganiczne dzielą się na: homopolimery i heteropolimery. Homopolimery to związki typu  $(-X-X-)_n$ , które mają szkielet zbudowany z tych samych atomów (krzem, czarny fosfor, siarka bezpostaciowa). Heteropolimery to związki o budowie  $(-X-Y-)_n$ , w których strukturze występują atomy różnego rodzaju ((poli(borazyna), poli(dichlorofosfazen), azotek boru, poli(azotek siarki)). Polimery te są niepalne, elastyczne, odporne termicznie, wytrzymałe, zdolne do tworzenia materiałów ceramicznych.

Polimery organiczne (polietylen, polichlorek winylu) charakteryzują się dużymi masami cząsteczkowymi i dużą lepkością. Podczas ogrzewania wiele z nich ulega mięknięciu. Są plastyczne, nie przewodzą prądu elektrycznego i dlatego mogą pełnić rolę izolatorów. Do ich podstawowych wad należy natomiast niewielka odporność termiczna i wrażliwość na utlenianie.

Azotki, to związki nieorganiczne azotu z metalami i niemetalami. Rozróżnia się:

- azotki o wiązaniach jonowych (np.  $\text{Na}_3\text{N}$ ,  $\text{K}_3\text{N}$ ), krystaliczne ciała stałe, zawierające jon  $\text{N}^{3-}$ ,
- azotki o wiązaniach kowalencyjnych (np.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NCl}_3$ , BN),
- azotki międzywęzłowe (np.  $\text{Fe}_4\text{N}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{W}_2\text{N}$ ), ciała stałe charakteryzujące się wysokimi temperaturami topnienia i dużą odpornością chemiczną, znajdujące zastosowanie w produkcji materiałów ceramicznych i ściernych.

Azotek boru BN. Biały, podobny do talku (tzw. grafit nieorganiczny lub biały grafit) o strukturze podobnej do struktury grafitu. Charakteryzuje się dużą odpornością chemiczną nawet w podwyższonej temperaturze. W temperaturze czerwonego żaru para wodna hydrolizuje go do  $\text{NH}_3$  i  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Z azotku boru w temp. około  $1650\text{ }^\circ\text{C}$  i pod działaniem bardzo wysokiego ciśnienia otrzymuje się borazon ((regularny azotek boru (cBN), sześcienny azotek boru)). Zabarwienie kryształów borazonu jest czarne lub brązowe, rzadziej mlecznobiałe, szare lub żółte. Regularny azotek boru, charakteryzuje się wysoką twardością, odpornością na wysokie temperatury i utlenianie oraz niskim współczynnikiem tarcia. Jest on stosowany w postaci spieków do obróbki trudno skrawających się stopów.



Odmiana heksagonalna i regularna azotku boru

#### Otrzymywanie BN

W tyglu niklowym umieścić 20g uwodnionego tetraboranu sodu,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Substrat razem z tygłem zważyć. W tyglu niklowym, umieszczonym w trójkącie koalinowym, wolno ogrzewać preparat aż do momentu zaprzestania wydzielania się pary i zakończenia procesu dehydratacji (około 1h). Uwaga! Wszystkie operacje ogrzewania prowadzić pod dygestorium. Produkt ochłodzić i zważyć. Na podstawie porównania ubytku masy z wcześniej oszacowanym teoretycznym ubytkiem masy stwierdzić, czy proces odwadniania tetraboranu sodu zakończyć, czy kontynuować. Po zakończeniu odwadniania otrzymany produkt utrzyć w moździerzu z 20g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  i mieszaninę przenieść ponownie do tygła niklowego. Tygiel z wsadem ogrzewać w płomieniu palnika Mekera w czasie 1 godziny. Po ochłodzeniu, produkt reakcji powtórnie przenieść do moździerza i utrzyć celem sproszkowania. Sproszkowany produkt przenieść do zlewki i wymieszać z 3 porcjami po  $50 \text{ cm}^3$  2M HCl (zdekantować roztwór znad osadu po każdej porcji HCl). Do pozostałego po dekantacji osadu dodać  $100 \text{ cm}^3$  wody destylowanej i roztwór zagotować. Produkt reakcji, biały osad, odsączyć na lejku Büchnera i wysuszyć w temp 373 K.

#### Analiza:

Wyjaśnić zachowanie się grafitu i azotku boru względem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . W tym celu:

- odważyć 0.2 g otrzymanego preparatu i grafitu. Do naważek, w oddzielnych naczyniach, dodać po  $5 \text{ cm}^3$  stężonego  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i następnie ogrzać. Zanotować obserwacje.
- do kolejnych dwu naważek po 0.2 g (preparatu i grafitu) dodać po  $25 \text{ cm}^3$  15% roztworu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i całość gotować przez 1 godzinę, uzupełniając wodą w czasie gotowania tak, aby zachować stałą objętość roztworu w zlewce. Zanotować obserwacje.

#### Zagadnienia:

Związki boru z węglem, wodorem i azotem, grafit, (GM 206, CW 400, JA 912, AB3 694 i 758, KL1 339, AW 936 MR 404)

Polisilazany, polifosfazeny, oligoborazeny (FP 124)

## **Metanadjodan potasu**

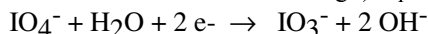
### **KIO<sub>4</sub>**

Preparatyka: 1) KIO<sub>4</sub>

Część teoretyczna

Jod został odkryty w 1811 roku przez Courtois. Tworzy połączenia z wieloma pierwiastkami chemicznymi, związkami organicznymi i nieorganicznymi, występując w stopniu utlenienia -I, I, V, i VII. Najważniejsze związki jodu to jodowodór HI, którego roztwór wodny jest mocnym kwasem tworzącym sole – jodki, kwas jodowy(V), HIO<sub>3</sub>, i jego sole jodany(V). Nadjodany IO<sub>4</sub><sup>-</sup>, wywodzące się od formy kwasu HIO<sub>4</sub> nazywa się metanadjodanami natomiast bardziej uwodniona forma kwasu H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub> (HIO<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O) - kwas ortojodowy(VII) tworzy sole ortojodany(VII). Kwas H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub> ortonadjodowy różni się od kwasu nadchlorowego i nadbromowego wyższym stopniem uwodnienia, co powoduje, że jest on kwasem dość słabym. Nadjodany otrzymuje się w różnej formie (IO<sub>4</sub><sup>-</sup> – struktura czworościanu, IO<sub>5</sub><sup>3-</sup> – struktura piramidy kwadratowej, IO<sub>6</sub><sup>5-</sup> – struktura ośmiościanu), poprzez zmianę temperatury krystalizacji i stężenia jonów H<sup>+</sup>. Spośród fluorowców tylko jod wykazuje ośmiościenne koordynację atomami tlenu.

Związki jodu (jodki) są stosowane w przemyśle barwników, materiałów fotograficznych, materiałów optoelektronicznych (CsI), w lecznictwie (jako środki odkażające, kontrastujące oraz w leczeniu tarczycy). Jod jest stosowany również do prowadzenia syntez organicznych. Nadjodany, które otrzymuje się przez utlenianie jodanów(V) chlorem lub nadtlenodisiarczanami mają właściwości utleniające. Są stosowane jako szybko działające utleniacze w chemii organicznej i analizie chemicznej. Redukują się do jodanów (w środowisku buforu boranowego) a po zakwaszeniu roztworu, do wolnego jodu.



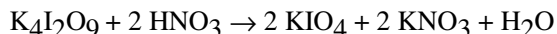
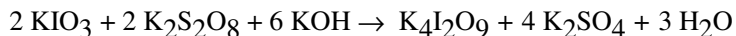
Metanadjodan potasu, KIO<sub>4</sub>, to bezbarwna sól dobrze rozpuszczalna w gorącej wodzie, temperatura topnienia 855 K, masa cząsteczkowa = 230,0 g.

Otrzymywanie KIO<sub>4</sub>

W 30 cm<sup>3</sup> wody destylowanej rozpuścić 2.7 g jodanu(V) potasu i 2.7 g wodorotlenku potasu. Ogrzać roztwór do wrzenia, po czym dodać powoli 4.15 g nadtlenodisiarczanu potasu, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Po zakończeniu dodawania K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ogrzewać roztwór jeszcze przez 5 min.. Następnie do roztworu dodać powoli 1.7 g stałego wodorotlenku potasu (uwaga! – rozpuszczanie KOH w gorącym roztworze zachodzi gwałtownie).

Po zakończeniu dodawania KOH, zlewkę z roztworem ogrzewać na łaźni wodnej przez dalsze 30 minut. Po tym czasie dodać 25 cm<sup>3</sup> gorącej wody w celu rozpuszczenia wytrąconego siarczanu(VI) potasu, roztwór ostudzić i przesączyć. Zlewkę z przesączem wstawić do naczynia z wodą i lodem. Dodać 3 – 5 kropli oranżu metylowego. Dodawać z biurety kwasu azotowego(V) (1:1), mieszając cały czas roztwór, do momentu zmiany barwy oranżu z żółtej na różowopomarańczową. Po zmianie barwy wskaźnika dodać jeszcze 1 cm<sup>3</sup> kwasu. W czasie zakwaszania wytraca się metanadjodan potasu. Przemyć go przez dekantację zimną wodą, odsączyć na lejku Büchnera i powtórnie przemyć zimną wodą. Suszyć na powietrzu w temp. pokojowej.

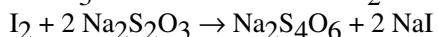
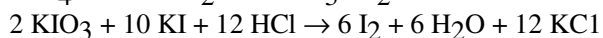
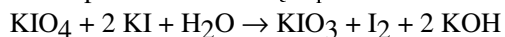
W czasie syntezy zachodzą reakcje:



#### Analiza

Odważyć na wadze analitycznej około 0.4 g metanadjodanu potasu, z dokładnością do 0.0001g. Naważkę przenieść ilościowo do kolby miarowej o pojemności 100 cm<sup>3</sup>. Rozpuścić ją w wodzie destylowanej i uzupełnić wodą poziom roztworu do kreski. Dokładnie odmierzyć pipetą 25 cm<sup>3</sup> roztworu do kolby stożkowej i rozcieńczyć wodą do ok. 100 cm<sup>3</sup>. Następnie dodać ok. 2 g boraksu i kwasu borowego (nasyć roztwór kwasem borowym przez wytrząsanie mieszaniny, dodając kwas do momentu jego rozpuszczania się w roztworze). W tak otrzymanej mieszaninie rozpuścić 3 g KI i odstawić roztwór na około 5-10 minut w ciemne miejsce. Miareczkować uwolniony jod mianowanym 0,1-molowym roztworem Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (roztwór przygotować z fiksanała) w obecności skrobi jako wskaźnika do zmiany barwy roztworu z fioletowobrunatnego na bezbarwny. Po zakończeniu miareczkowania zakwasić roztwór nadmiarem 2-molowego kwasu solnego (10 cm<sup>3</sup>) i kontynuować miareczkowanie wydzielonego jodu mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu. Powtórzyć całe miareczkowanie.

1. Obliczyć wydajność procentową reakcji otrzymywania metanadjodanu potasu.
2. W oparciu o zachodzące podczas miareczkowania reakcje:



obliczyć:

- liczbę moli tiosiarczanu sodu i jodku potasu zużytego w każdym miareczkowaniu,
- teoretyczną liczbę moli KI, pamiętając o wielkości naważki.

Porównać między sobą wyniki, uzyskane na drodze miareczkowania z obliczonymi teoretycznie i odpowiedzieć na pytanie - czy otrzymano czysty KIO<sub>4</sub>?

#### Zagadnienia:

Fluorowce (AB2 562, KL1 552, CW 460, MR 223); tlenowe związki fluorowców (AW 354),

## Tlenek niklu(II), NiO

Preparatyka: 1) NiO

Część teoretyczna

Nikiel, Ni, należy do 10 grupy pierwiastków (niklowców). Jest srebrzystobiałym (ze słabym odcieniem żółtawym) kowalnym, niezbyt twardym metalem. W wilgotnym powietrzu nie koroduje. Nie ulega działaniu zasad, reaguje natomiast z kwasami mineralnymi. Jest ferromagnetykiem. Niklu używa się przy produkcji stopów, akumulatorów, do niklowania i katalizowania reakcji chemicznych. W związkach występuje głównie na II stopniu utlenienia, niekiedy III i IV, rzadko 0 i I. Do najbardziej znanych związków niklu należą: tlenek niklu(II) NiO, wodorotlenek niklu(II) Ni(OH)<sub>2</sub>, uwodnione sole – chlorek niklu(II) NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, siarczan(VI) niklu(II) NiSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O i Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O. Roztwory wodne tych soli charakteryzują się zieloną barwą spowodowaną obecnością jonu heksaakwaniklu(II), [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>. Oprócz prostych soli i tlenków nikiel tworzy również związki kompleksowe. Między innymi [Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [Ni<sub>2</sub>(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>, [Ni(py)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, [Ni(en)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, [NiF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, [NiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. Nikiel w tych układach może przyjmować l.k. równą 4, 5 i 6, którym odpowiadają struktury: płaska, czworościenna, podwójna piramida trygonalna i tetragonalna.

Bertolidy, to związki niestechiometryczne, nie spełniające prawa stałości składu Prousta, wykazujące w pewnych granicach zmienny skład ilościowy. Związki te zaczynają zdobywać coraz szersze praktyczne zastosowania między innymi w nowej generacji akumulatorach litowo-jonowych, czy jako chemiczne sensory (TiO<sub>2-x</sub>, BaTiO<sub>3-x</sub>, SrTiO<sub>3-x</sub>, Ni<sub>1-x</sub>O, Co<sub>1-x</sub>O).

Niestechiometryczny tlenek niklu, Ni<sub>1-x</sub>O, przyjmuje zabarwienie od brunatnoszarej do czarnej, podczas gdy stechiometryczny jest zielony. W tlenku niestechiometrycznym odstępstwo od stechiometrii związane jest z niedoborem metalu w stosunku do tlenu. Ponieważ sieć krystaliczna jako całość musi być elektroobojętna zachowanie obojętności związku jest możliwe dzięki obecności w sieci krystalicznej atomów Ni<sup>3+</sup>. Skład takiego tlenku niklu można wyrazić ogólnym wzorem: Ni<sup>II</sup><sub>1-3x</sub>Ni<sup>III</sup><sub>2x</sub>O. Tlenki te są rozpuszczalne we wrzącym kwasie solnym z wydzieleniem chloru. Odstępstwo od stechiometrii w tlenku niklu można określić analityczną metodą Bunsena – Ruppą, która pozwala wyznaczyć stężenie jonów Ni<sup>3+</sup>.

Otrzymywanie NiO:

20 g heksahydratu azotanu(VI) niklu(II), Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O rozpuścić na ciepło w 40 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Przygotować nasycony roztwór wodorowęglanu amonu, NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> i dodawać go powoli, stale mieszając, do roztworu Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Dodawanie prowadzić tak długo, aż ciecz nad tworzącym się osadem stanie się prawie bezbarwna. Osad odsączyć na lejku Büchnera i przemyć kilkakrotnie wodą aż do zaniku reakcji barwnej na jon azotanowy (próba obrączkowa). Przemyć dodatkowo etanolem i pozostawić na powietrzu do wysuszenia. Wysuszony osad przesypać (w jednakowej ilości) do trzech tygli porcelanowych i wszystkie tygle wstępnie wyprażyć w piecu muflowym w temp. 300°C, w czasie 1 godziny. Po tym wstępnym, wspólnym prażeniu, każdy tygiel, w czasie 1 godziny, wyprażyć w temperaturze odpowiednio: 400, 550 i 900 °C. Wyprażone preparaty przechowywać w szczelnie zamkniętych fiolkach w eksykatorze.

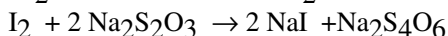
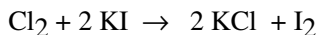
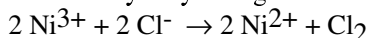
Analiza

Oznaczanie tlenu nadmiarowego

W celu oznaczenia tlenu nadmiarowego zmontować zestaw składający się z kolby kulistej ogrzewanej czaszą elektryczną, chłodnicy powietrznej i kolby stożkowej, służącej jako odbieralnik. Całość połączyć ze sobą w taki sposób, by umożliwić przepływ gazu obojętnego (N<sub>2</sub>) z butli poprzez kolbę, chłodnicę do odbieralnika. Montując zestaw zwrócić uwagę na szczelność połączeń w obrębie kolby okrągłodennej.

Do kolby stożkowej – odbieralnika wlać 3-procentowy roztwór jodku potasu w ilości stanowiącej ok. 2/3 pojemności kolby (końcówka chłodnicy powietrznej powinna być zanurzona w roztworze KI). Do kolby okrągłodennej wsypać dokładnie odważone ok. 0.3g badanego preparatu (z dokładnością co najmniej 0.001g) i wlać 20 cm<sup>3</sup> HCl (1:1). Szybko zamknąć kolbę i przepuszczać gaz obojętny, ogrzewając równocześnie roztwór do wrzenia (uwaga, podczas rozpuszczania wydziela się Cl<sub>2</sub>). Po całkowitym rozpuszczeniu tlenu ogrzewać kolbę jeszcze przez ok. 5 min.. Wyjąć kolbę stożkową spod chłodnicy, spłukać wodą destylowaną końcówkę chłodnicy nad odbieralnikiem i natychmiast miareczkować 0,01-molowym roztworem Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (przygotowanym z fiksanała) w obecności skrobi, jako wskaźnika, do zmiany barwy roztworu z ciemnoniebieskiego na mlecznobiały lub bezbarwny. Pomiar stężenia tlenu nadmiarowego w tlenku niklu wykonać dla każdego z trzech preparatów.

Podczas wykonywanego oznaczenia zachodzą następujące reakcje chemiczne:



Przy założeniu, że dwa jony Ni<sup>3+</sup> odpowiadają jednemu atomowi tlenu nadmiarowego, jego stężenie oblicza się ze wzoru:

$$\% \text{ at. O} = \frac{v \cdot b \cdot M_{\text{NiO}} \cdot 10^{-5}}{2m} \cdot 100\%$$

gdzie: v – objętość 0,01 – molowego Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cm<sup>3</sup>); b – miano 0.01 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; M<sub>NiO</sub> – masa molowa NiO; m – naważka tlenku niklu(g).

Wyniki dotyczące prowadzonej analizy zamieścić w poniższej tabeli:

| Temp. prażenia<br>[°C] | Oznaczanie         |  |         |
|------------------------|--------------------|--|---------|
|                        | naważka NiO<br>[g] | objętość 0.01M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>[cm <sup>3</sup> ] | % at. O |
| 400                    |                    |  |         |
| 550                    |                    |  |         |
| 900                    |                    |  |         |

Zagadnienia

Metale grup przejściowych ogólna charakterystyka (AB3 825); nikiel – właściwości, zastosowanie (AB3 919, KL2 818); stereochemia związków niklu (AW 1079)

## **Synteza poli- i heteropolizwiązków wolframu, molibdenu i wanadu**

- Preparatyka:
- 1)  $K_6P_2W_{18}O_{62} \cdot 19H_2O$
  - 2)  $(NH_4)_8H_2(Co_2W_{11}O_{40}) \cdot 19 H_2O$
  
  - 3)  $K_{10}P_2W_{17}O_{61} \cdot 27H_2O$
  - 4)  $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$
  
  - 5)  $NH_4V_3O_8$
  - 6)  $(NH_4)_6V_{10}O_{28} \cdot 6H_2O$

### Część teoretyczna

Niemal wszystkie pierwiastki z układu okresowego Mendelejewa tworzą połączenia chemiczne z tlenem. Związki zawierające dwa lub więcej pierwiastków (oprócz tlenu) typu  $A_xB_yO_z$  można w zależności od elektroujemności tworzących je pierwiastków podzielić na klasy:

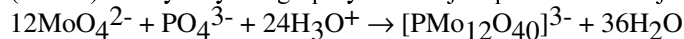
A i X silnie elektroujemne,

A i X silnie elektrododatnie,

A elektrododatni, X elektrojemny.

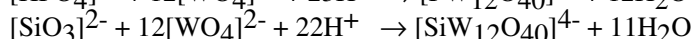
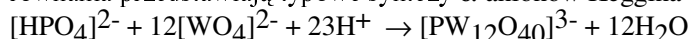
Związki należące do pierwszej grupy nie są liczne. Związki z drugiej grupy można rozpatrywać jako tlenki mieszane tj. zbiory jonów dwu lub większej liczby metali i jonów  $O^{2-}$ . Związki należące do trzeciej grupy noszą nazwę soli oksokwasów. Są to zespoły jonów A i złożonych anionów XOn. Występujące wiązanie pomiędzy jonem A a tlenem z anionu ma charakter jonowy, podczas gdy wiązania pomiędzy atomami X i O mają charakter kowalencyjny. Oksojony mogą przybierać różne kształty od struktur nieliniowych ( $ClO_2^-$ ), poprzez płaskie ( $BO_3^{3-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ), piramidalne ( $SO_3^{2-}$ ,  $BrO_3^-$ ), tetraedryczne ( $SiO_4^{4-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $AsO_4^{3-}$ ,  $VO_4^{3-}$ ) na oktaedrycznych kończąc ( $TeO_6^{6-}$ ).

Spośród oksoanionów metali przejściowych do najważniejszych należą: wanadany, chromiany, molibdeniany, wolframiany i manganiany. Ich monomeryczne cząstki mają budowę tetraedryczną. Polianiony tworzące się w reakcjach polikondensacji są zbudowane z oktaedrycznych jednostek  $XO_6$  połączonych ze sobą jedną lub kilkoma krawędziami ( $Mo_7O_{24}^{6-}$ ,  $H_2W_{12}O_{42}^{10-}$ ,  $V_{10}O_{28}^{6-}$ ). W wyniku zakwaszania wodnych roztworów oksoanionów zawierających także inne kationy lub aniony jak B(III), As(III), Sb(III), Si(IV), P(V), Te(VI), Mn(IV), Ni(IV) czy Ce(IV), następuje w wielu przypadkach wbudowanie się tych heteroatomów w strukturę wyjściowego związku i utworzenie się heteropolizwiązku (HPAS). Klasycznym tego przykładem jest poniższa reakcja.



Heteropolizwiązki znajdują liczne zastosowania praktyczne. Wykorzystuje się je między innymi do produkcji barwników, w katalizie, fotografii, do produkcji sit molekularnych, jako inhibitory korozji, w chemii analitycznej i biochemii. W tych zastosowaniach szczególne znaczenie mają dwie grupy związków:  $\alpha$ -aniony Keggina  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$  (M = Mo, W, X=P lub As i n=3; X=Si i n=4; X=B i n=5) i  $\alpha$ -aniony Dawsona  $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$  (M = Mo, W, X=P lub As i n=6).

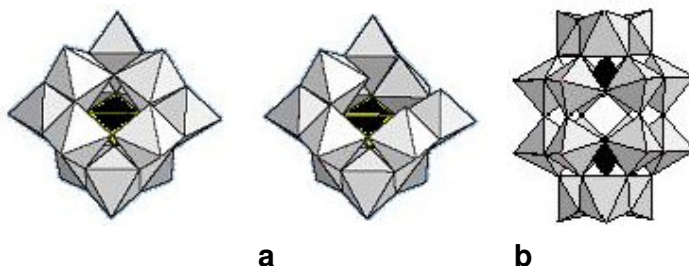
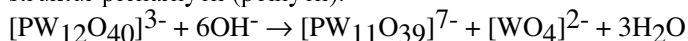
Synteza kwasów i soli HPAS jest wynikiem samoagregacji, procesu silnie zależnego od warunków reakcji: stosunku molowego reagentów, pH, temperatury, ciśnienia itp. Poniższe równania przedstawiają typowe syntezy  $\alpha$ -anionów Keggina





$\alpha$ -aniony Dawsona z udziałem jonów Mo są tworzone samorzutnie w roztworze zawierającym jony  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  i fosforany lub arseniany w odpowiednim pH, podczas gdy tworzenie się analogicznych związków wolframu przebiega wolniej i wymaga obecności nadmiaru fosforanów lub arsenianów.

Ważną klasę HPAS stanowią struktury lakunarne (monodefektowe), które powstają w wyniku kontrolowanej (odpowiednie pH roztworu) eliminacji jednego lub kilku członów „WO” ze struktur plenarnych (pełnych).



Aniony: Keggina struktura plenarna  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  (a) i struktura lakunarna  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$  (b) oraz Dawsona - struktura plenarna  $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$  (c)

### HETEROPOLIANY 1. $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ (18-wolframodifosforan(V) potasu) i $(\text{NH}_4)_8\text{H}_2(\text{Co}^{2+}\text{W}_{11}\text{O}_{40}) \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ (11-wolframodikobaltan(II) amonu)

Otrzymywanie  $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$

Odważyć 7.5g dwuwodnego wolframianu (VI) sodu,  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Nawagę przenieść ilościowo do jednoszyjnej kolby okrągłodennej na  $100\text{ cm}^3$ . Dodać  $15\text{ cm}^3$  wody redestylowanej i  $6.3\text{ cm}^3$  stężonego 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Kolbę reakcyjną umieścić w układzie do reakcji pod chłodnicą zwrotną i ogrzewać w czaszy grzejnej podłączonej do autotransformatora ustawionego na 200V, w czasie 2.5 godziny, od czasu do czasu mieszając. Po zakończeniu ogrzewania roztwór schłodzić do temperatury otoczenia i przelać do zlewki na  $50\text{ cm}^3$ . Mieszając, na mieszadle magnetycznym, dodać ok. 2-3  $\text{cm}^3$  stężonego  $\text{HNO}_3$  do zmiany barwy roztworu z jasno zielonego na lekko żółtą i następnie 4g KCl. Wytrącony osad przesączyć na lejku Büchnera i przemyć 1 M roztworem KCl. Tak otrzymany produkt poddać rekrytalizacji. W tym celu rozpuścić go na ciepło ( $30^\circ\text{C}$ ) w  $10\text{ cm}^3$  wody, przesączyć i do przesączu dodać porcjami 1.3g stałego KCl mieszając roztwór bagietką. Osad ponownie odsączyć i pozostawić na sączku do wysuszenia w temperaturze pokojowej.

Reakcja otrzymywania  $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$  przebiega według poniższego równania:



Otrzymywanie  $(\text{NH}_4)_8\text{H}_2(\text{Co}^{2+}\text{W}_{11}\text{O}_{40}) \cdot 19\text{H}_2\text{O}$

Rozpuścić w  $40\text{ cm}^3$  wody z dodatkiem  $4\text{ cm}^3$  lodowatego kwasu octowego 19.8g (60 mmoli)  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . W drugiej zlewce odważyć 2,5 g (13 mmoli) octanu kobaltu(II)  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i rozpuścić zważoną sól w  $12,5\text{ cm}^3$  wody z dodatkiem jednej kropli lodowatego kwasu octowego. Roztwór octanu kobaltu(II) doprowadzić do wrzenia. Do wrzącego roztworu dodawać powoli, ciągle mieszając, otrzymany wcześniej roztwór wolframianu(VI) sodu. Po zakończeniu dodawania wolframianu, otrzymany roztwór

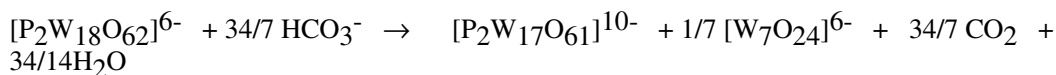
przesączyć na gorąco. Przesącz doprowadzić do wrzenia i dodać do niego ogrzany do wrzenia roztwór 13,5 g (175 mmoli) octanu amonu  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  rozpuszczonego w  $10 \text{ cm}^3$  wody. Pozostawić mieszaninę do ostygnięcia i następnie przesączyć. Otrzymane ciemnozielone kryształy  $(\text{NH}_4)_8\text{H}_2(\text{Co}_2\text{W}_{11}\text{O}_{40}) \cdot 19\text{H}_2\text{O}$  przemyć małą ilością zimnej wody i wysuszyć na powietrzu.

**HETEROPOLIANIONY 2.  $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$  (17-wolframodifosforan(V) potasu) i 12-molibdenofosforanu amonu  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$**

Otrzymywanie  $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$

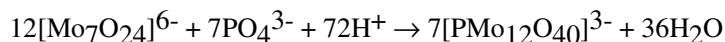
2.04g otrzymanego wcześniej  $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$  rozpuścić na ciepło w  $5 \text{ cm}^3$  wody. Do roztworu tego dodać roztwór otrzymany przez rozpuszczenie 0.51g  $\text{K}/\text{NaHCO}_3$  w  $5 \text{ cm}^3$  wody. Gdyby rozpuszczanie którejs z soli przebiegało trudno, należy odpowiedni roztwór lekko ogrzać. Zlewkę z połączonymi roztworami umieścić na mieszadle magnetycznym i mieszać tak otrzymany roztwór przez 1.5 godziny. W czasie mieszania wytrąca się biały osad, który należy przesączyć na lejku Büchnera. Otrzymany produkt reakcji pozostawić na sączku do wysuszenia w temperaturze pokojowej.

Otrzymywanie  $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$  przebiega według reakcji:



Otrzymywanie 12-molibdenofosforanu amonu  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

Rozpuścić 2.5 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  lub 3.0 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  w  $30 \text{ cm}^3$   $\text{HNO}_3$  (1:1) w kolbie stożkowej o pojemności  $125 \text{ cm}^3$ . Ostudzić roztwór do temperatury pokojowej. Przygotować roztwór 10g 7-molibdenianu amonu  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  w  $30 \text{ cm}^3$  wody. Mieszając bagietką, dodawać kroplami chłodny roztwór fosforanu (V) sodu do roztworu molibdenianu amonu. Żółty, drobnokrystaliczny osad odsączyć na lejku Büchnera i przemyć go dwiema porcjami, po  $10 \text{ cm}^3$ , gorącej wody z dodatkiem kilku kropel  $\text{HNO}_3$ . Otrzymany preparat przenieść do eksykatora i pozostawić do następnej pracowni. Przebieg reakcji można zapisać następującą reakcją:



Analiza

Oznaczanie zawartości wolframu w otrzymanych preparatach metodą spektrofotometryczną

Wolfram jest jednym z głównych pierwiastków wchodzących w skład poli- i heteropolizwiązków. Można go szybko i z niewielkim błędem oznaczyć metodą spektrofotometryczną w kompleksach z Tironem. Metoda ta polega na sporządzeniu odpowiednich roztworów, zarejestrowaniu widm absorpcji i odczytanie wartości absorbancji przy długości fali  $\lambda = 352 \text{ nm}$ . Stężenie wolframu wylicza się z odpowiedniego równania po wyznaczeniu współczynników  $b(0)$  i  $b(1)$  z równania prostej.

W celu oznaczenia zawartości wolframu w otrzymanych preparatach należy:

- przygotować w kolbce miarowej na 100 cm<sup>3</sup> roztwór roboczy wolframu o stężeniu 100 µg/cm<sup>3</sup> poprzez pobranie 10 cm<sup>3</sup> roztworu podstawowego, otrzymanego w wyniku rozpuszczenia 1.7942 g Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O w kolbie miarowej o pojemności 1 dm<sup>3</sup>.
- przygotować roztwór Tironu - rozpuścić 4g Tironu w kolbie miarowej na 50 cm<sup>3</sup>.
- do sześciu kolbek o poj. 10 cm<sup>3</sup> dodać kolejno 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0 i 2.5 cm<sup>3</sup> roztworu roboczego wolframu o stężeniu 100 µg/cm<sup>3</sup>. Następnie, do każdej kolbki dodać po 2 cm<sup>3</sup> roztworu Tironu i każdą kolbkę uzupełnić do kreski roztworem buforowym. Roztwór buforowy otrzymuje się w kolbce miarowej na 200 cm<sup>3</sup>, w wyniku zmieszania 35 cm<sup>3</sup> 0.2 M NaOH oraz 50 cm<sup>3</sup> 0.2 M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> i uzupełnieniu wodą do kreski.
- przygotować roztwory otrzymanych soli wolframu. W tym celu odważyć po 0.01g (maksymalnie 0.015g, z dokładnością do 0.0001g) otrzymanych soli, naważki przenieść ilościowo i rozpuścić w wodzie destylowanej, w kolbkach miarowych o pojemności 50 cm<sup>3</sup>. Następnie pobrać do kolbek na 10 cm<sup>3</sup> po 1 cm<sup>3</sup> każdego roztworu, dodać 2 cm<sup>3</sup> Tironu i uzupełnić roztworem buforowym do kreski. Przygotować po dwa roztwory tej samej soli.
- zarejestrować widma UV-ViS wszystkich roztworów w zakresie od 750nm do 330nm . Odczytać wartości absorbancji dla λ=352nm
- wykreślić krzywą wzorcową A<sub>λ</sub>=f(C<sub>w</sub>), używając programu komputerowego zawierającego arkusz kalkulacyjny np. EXCEL, SIGMA PLOT, ORIGIN itp. i odczytać parametry b(0) i b(1) (oznaczenie z SIGMA PLOT - A<sub>λ</sub>=b(1)C<sub>M</sub>+ b(0)) z regresji liniowej.
- wyznaczyć średnie stężenie wolframu w µg/cm<sup>3</sup> dla każdego rodzaju soli (z dwóch pomiarów).
- obliczyć teoretyczną zawartość wolframu w % na podstawie wzoru soli oraz % zawartość tego pierwiastka w analizowanych próbkach na podstawie przeprowadzonej analizy.
- porównać wyznaczoną zawartość wolframu z zawartością teoretyczną i na tej podstawie przedyskutować skuteczność metody otrzymywania HPAS.
- wyniki zebrać w tabeli:

|   | C <sub>w</sub> [µg/cm <sup>3</sup> ] | Absorbancją przyλ=352nm                            |
|---|--------------------------------------|--|
| Wolfram   | 4                                    | .....  |
|   | 8                                    | .....  |
|   | 12                                   | .....  |
|   | 16                                   | .....  |
|   | 20                                   | .....  |
|   | 25                                   | .....  |
| b(0) <sub>wλ</sub><br>b(1) <sub>wλ</sub><br>r (współ. korelacji liniowej)                               |                                      | .....<br>.....<br>.....                            |
| Analizowane próbki  | -<br>-<br>-<br>-<br>-<br>-           | .....<br>.....<br>.....<br>.....<br>.....<br>..... |
| Stężenie wolframu w próbkach otrzymanych soli oblicza się ze wzoru<br>$C_w = \frac{A_{352} - b_0}{b_1}$ |                                      |  |

|                 |  |       |            |       |
|-----------------|--|-------|------------|-------|
| C <sub>w1</sub> | teoretyczne [µg/cm <sup>3</sup> ]<br>(na podstawie wzoru soli) | ..... | % wolframu | ..... |
|                 | praktyczne [µg/cm <sup>3</sup> ]<br>( na podstawie analizy)    | ..... | % wolframu | ..... |
|                 | błąd [%]   | ..... | błąd       | ..... |

|                 |  |       |            |       |
|-----------------|--|-------|------------|-------|
| C <sub>w2</sub> | teoretyczne [ $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ ]<br>(na podstawie wzoru soli) | ..... | % wolframu | ..... |
|                 | praktyczne [ $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ ]<br>( na podstawie analizy)    | ..... | % wolframu | ..... |
|                 | błąd [%]   | ..... | błąd       | ..... |
| C <sub>w3</sub> | teoretyczne [ $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ ]<br>(na podstawie wzoru soli) | ..... | % wolframu | ..... |
|                 | praktyczne [ $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ ]<br>( na podstawie analizy)    | ..... | % wolframu | ..... |
|                 | błąd [%]   | ..... | błąd       | ..... |

Masa molowa  $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 19\text{H}_2\text{O} = 4939.84 \text{ g}$

Masa molowa  $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61} \cdot 27\text{H}_2\text{O} = 5040.39\text{g}$

Masa molowa  $(\text{NH}_4)_8\text{H}_2(\text{Co}_2\text{W}_{11}\text{O}_{40}) \cdot 19 \text{H}_2\text{O} = 3268.63\text{g}$

### POLIANIONY 3. Otrzymywanie $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ (triwanadanu amonu) i $(\text{NH}_4)_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (heksahydratu dekawanadanu amonu)

Otrzymywanie  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  (triwanadanu amonu)

Odważyć 3,0g (26 mmoli) metawanadanu amonu,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ . Naważkę przenieść ilościowo do kolby stożkowej i dodać 50  $\text{cm}^3$  wody destylowanej energicznie mieszając roztwór bagietką. W celu rozpuszczenia całej naważki  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  kolbę z roztworem ogrzewać nad płomieniem palnika przez około 2 min. z jednoczesnym mieszaniem (nie dopuścić do wrzenia roztworu). Jeżeli pozostanie trochę osadu, zdekantować roztwór do drugiej, takiej samej kolby, odrzucając nie rozpuszczoną pozostałość.

Do połowy objętości otrzymanego powyżej roztworu metawanadanu amonu dodać 25  $\text{cm}^3$  wody i 25  $\text{cm}^3$  kwasu octowego (1:1). Ogrzewać kolbę w łaźni z wrzącą wodą mieszając zawartość w czasie 45 min. Odsączyć pod próżnią wytrącony pomarańczowo-brązowy osad. Przemyc go dwiema porcjami, po 15  $\text{cm}^3$ , alkoholu i pozostawić do wysuszenia na powietrzu.

Otrzymywanie  $(\text{NH}_4)_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (heksahydratu dekawanadanu amonu)

Kolbę, z drugą połową roztworu metawanadanu amonu, ostudzić pod strumieniem bieżącej wody w czasie 1-2 min. Dodać, podczas ciągłego mieszania roztworu, 4  $\text{cm}^3$  kwasu octowego (1:1). Jeżeli pojawi się osad lub zmętnienie roztwór przesączyć. Umieścić zlewkę z otrzymanym roztworem w wodzie z lodem. Dodać 100  $\text{cm}^3$  alkoholu etylowego. Całość dokładnie wymieszać i kontrolować temperaturę wewnątrz roztworu. Od momentu, gdy temperatura opadnie poniżej 283 K (10 °C) kolbę z roztworem pozostawić w łaźni lodowej jeszcze na okres 15 min, od czasu do czasu mieszając zawartość kolby.

Na lejku Buchnera dokładnie odsączyć wytrącony pomarańczowy osad  $(\text{NH}_4)_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , przemyc go dwiema porcjami, po 15  $\text{cm}^3$ , alkoholu i pozostawić do wysuszenia na powietrzu.

Badanie właściwości otrzymanych preparatów

Szczyptę każdego z otrzymanych preparatów wrzucić do próbówki zawierającej 2  $\text{cm}^3$  wody. Wymieszać w celu sprawdzenia rozpuszczalności preparatów w wodzie. Następnie do każdej próbówki dodać 20  $\text{cm}^3$  2 M NaOH i obserwować czy zaszły w próbówkach jakieś zmiany. W celu sprawdzenia obecności amoniaku w otrzymanych preparatach przy wylotach próbek umieścić pasek wilgotnego uniwersalnego papierka wskaźnikowego. Probówki lekko podgrzać.

Oznaczanie zawartości wanadu w preparacie

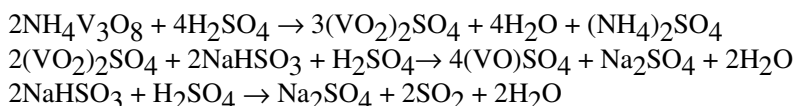
Wanad, w zależności od pH roztworu, występuje w różnych postaciach:

| pH roztworu  | postać  |
|--|---|
| >12  | $\text{VO}_4^{3-}$  |
| 12-10.6  | $2\text{VO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{V}_2\text{O}_7]^{4-} + \text{H}_2\text{O}$   |
| 9-6.5  | $3[\text{V}_2\text{O}_7]^{4-} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2[\text{V}_3\text{O}_9]^{3-} + 3\text{H}_2\text{O}$<br>$4[\text{V}_3\text{O}_9]^{3-} \rightleftharpoons 3[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$   |
| 6.5-2  | $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}, [\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$<br>$3[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-} + 2\text{H}^+ + 10\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons 10\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8 + 4\text{H}_2\text{O}$<br>$[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-} + 6\text{NH}_4^+ + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} + 2\text{H}^+$ |
| <2   | $[\text{VO}_2]^+$<br>$[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-} + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 10[\text{VO}_2]^+ + 8\text{H}_2\text{O}$  |
| Anion ortowanadu (V) $[\text{VO}_4^{3-}]$ istnieje w roztworach silnie alkalicznych, podczas gdy kation dioksowanadu(V) w roztworach silnie kwaśnych $[\text{VO}_2]^+$ |   |

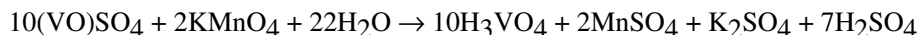
Analiza

Odważyć na wadze analitycznej ok. 0.3 g otrzymanych preparatów (z dokładnością do 0.001g). Naważkę przenieść ilościowo do kolb stożkowych na 250 cm<sup>3</sup>, dodać 20 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i 20 cm<sup>3</sup> 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Całość mieszać aż do rozpuszczenia się naważek. Jeżeli próbki podczas mieszania nie rozpuszczają się całkowicie, zawartość kolb należy lekko ogrzać. Przenieść kolby z roztworami pod wyciąg, dodać 50 cm<sup>3</sup> wody, 1 g NaHSO<sub>3</sub> i ponownie dokładnie wymieszać w celu roztworzenia się osadów. Splukać roztwory ze ścianek kolb za pomocą tryskawk i pozostawić kolby na 5 min. Po tym czasie gotować roztwory przez 10-15 min w celu usunięcia ditlenku siarki, SO<sub>2</sub>, (obecność SO<sub>2</sub> przeszkadza w manganometrycznym oznaczaniu wanadu). W czasie gotowania splukać 1-2 razy wewnętrzne ścianki kolb.

Zachodzące reakcje opisują równania:



Miareczkować gorący roztwór (VO)SO<sub>4</sub> mianowanym 0.02-molowym KMnO<sub>4</sub>. W czasie miareczkowania barwa roztworu zmienia się kilkakrotnie. W przeciwieństwie do syntezy, gdzie wanad występował cały czas na +5 stopniu utlenienia, w czasie analizy przeprowadza się miareczkowanie redoks. Punkt końcowy jest osiągany z ostrą zmianą barwy: najpierw roztwór staje się żółty, później ciemniejszy, po czym, po dodaniu jeszcze jednej kropli titranta staje się różowawy. Kolor ten powinien utrzymywać się przez co najmniej 15 s (potem będzie zniknął). Zachodzącą podczas miareczkowania reakcję opisuje równanie:



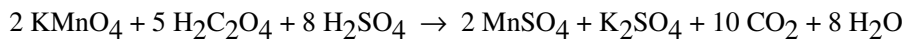
Na podstawie uzyskanych wyników określić % zawartość wolframu w uzyskanych preparatach i porównać je z danymi teoretycznymi.

Przygotowanie 0.02 M mianowanego roztworu KMnO<sub>4</sub>

W celu przygotowania 500 cm<sup>3</sup> 0.02 M roztworu KMnO<sub>4</sub> odważyć około 1.6 g stałego KMnO<sub>4</sub> i rozpuścić w wodzie, w kolbie o pojemności 500 cm<sup>3</sup>. Miano roztworu ustalić na H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O (1M=126.068 g). W tym celu odważyć naważkę kwasu (od 0.1 do 0.2 g z dokładnością do 0.0001 g) i przenieść ją ilościowo do kolby stożkowej o pojemności 250 cm<sup>3</sup>. Dodać 100 cm<sup>3</sup> wody destylowanej, 25 cm<sup>3</sup> 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i ogrzać do około 70 °C.

Następnie miareczkować na gorąco roztworem  $\text{KMnO}_4$ , stale mieszając, aż do wystąpienia trwałego jasnoróżowego zabarwienia. Miareczkowanie powtórzyć dla 3 naważek kwasu i obliczyć średnie stężenie molowe roztworu  $\text{KMnO}_4$  z dokładnością do 0.0001.

W czasie miareczkowania zachodzi następująca reakcja:



Zagadnienia:

Związki molibdenu, wolframu (*AB3 872*); związki wanadu (*AB3 865*); heteropolianiony skondensowane i ich pochodne - struktura, synteza, właściwości, zastosowanie (*AW 452 i 501, KL2 752, AM, SL, SB1, SB2*).

spektrofotometria UV-Vis (*GW 46, MM2 31, WS2 65*)

## **Peroksoboran sodowy** **$\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$**

Preparatyka: 1)  $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Część teoretyczna

Proszki do prania są mieszaniną wielu substancji, które wzajemnie ze sobą współdziałają. Dostępne w handlu, oprócz podstawowych substancji powierzchniowo - czynnych zawierają również: chemiczne środki bielące, środki optycznie bielące i inne dodatki (środki zapachowe, enzymy, wypełniacze, itp.).

Zasadnicze znaczenie w proszkach mają substancje powierzchniowo czynne (surfaktanty). Dzięki temu, że posiadają w swych cząsteczkach grupy hydrofobowe i hydrofilowe obniżają napięcie powierzchniowe na styku wody, tkaniny i znajdującego się na niej brudu w ten sposób ułatwiają zwilżenie tkaniny i obecnych na niej zanieczyszczeń (siły napięcia powierzchniowego nie pozwalają samej wodzie być efektywnym środkiem czyszczącym, gdyż w wyniku ich działania cząsteczki wody nie wchodzi w kontakt z cząsteczkami brudu a tylko łączą się ze sobą).

Wypełniacze aktywne (trójpolifosforan sodowy, glinokrzemiany sodowe), wspomagają działanie substancji powierzchniowo czynnych. Dzięki ich obecności działanie środków powierzchniowo czynnych jest znacznie skuteczniejsze.

Mydła lub obecne we współczesnych proszkach inhibitory piany, obniżają pienistość kąpieli piorącej (ważne w przypadku prania w pralkach automatycznych) oraz ułatwiają wypłukiwanie resztek proszku z tkanin podczas płukania.

Dodatki specjalne, zróżnicowane są w zależności od przeznaczenia proszku. Są to: polimer typu PVP zapobiega przenoszeniu barwnika z jednej tkaniny na drugą; enzym celulaza likwiduje mikrowłókienka powstające w wyniku naruszenia struktury włókien tkaniny; rozjaśniacze optyczne - substancje adsorbujące się z kąpieli piorącej na powierzchni włókien i wywołujące efekt pogłębienia bieli; wybielacze chemiczne - związki uwalniające w podwyższonej temperaturze aktywny tlen, który niszczy plamy po owocach i napojach (winie, kawie, herbacie) oraz działa dezynfekcyjnie niszcząc różnego rodzaju drobnoustroje; aktywator TAED - powoduje efektywne działanie wybielacza w niższej temperaturze; inhibitory szarzenia, zapobiegają ponownemu osadzeniu się nierozpuszczalnych składników proszku i zdyspergowanych cząsteczek brudu na pranym materiale; soda i krzemiany decydują o alkaliczności kąpieli piorącej; kompozycje zapachowe.

Wypełniacze. Pełnią rolę nośników innych składników recepturalnych proszków choć same nie uczestniczą w procesie prania. Najpowszechniej stosowanym wypełniaczem jest siarczan sodowy.

W Polsce wytwarza się rocznie około 230 tys. ton proszków do prania. Średnie roczne ich zużycie na jedną osobę wynosi 6 kg.

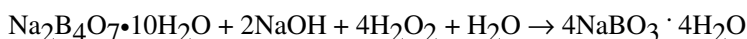
Peroksoboran (nadtlenooksoboran) sodowy  $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), biały krystaliczny proszek rozpuszczalny w wodzie (rozpuszczalność zwiększa się w obecności kwasu borowego lub gliceryny). Roztwory wodne nadboranu sodowego w podwyższonej temperaturze ulegają rozkładowi z wydzielaniem tlenu. Związek ten stosowany jest w lecznictwie i kosmetyce jako antyseptyk oraz jako dodatek wybielający w proszkach do prania.

Otrzymywanie  $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 

Rozpuścić 9,5 g boraksu ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) w  $75 \text{ cm}^3$  wody (rozpuszczanie boraksu można przyspieszyć poprzez ogrzanie roztworu, który następnie należy ochłodzić do temperatury otoczenia). Dodać 2 g NaOH i mieszając, dodawać bardzo powoli  $120 \text{ cm}^3$  3% roztworu ditlenku wodoru,  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Otrzymany roztwór ochłodzić wstawiając naczynie do wody z lodem. Podczas chłodzenia w roztworze wytrącają się kryształy. Pozostawić naczynie w roztworze chłodzącym na czas 30 minut, licząc od momentu rozpoczęcia wytrącania kryształów, mieszając od czasu do czasu roztwór.

Wytrącony związek odsączyć na lejku Büchnera, przemyć dwukrotnie  $20 \text{ cm}^3$  alkoholu i dwukrotnie eterem (w tej samej ilości). Przemyty produkt przesypać na bibułę a po 20-30 minutach zważyć i obliczyć wydajność zachodzącej reakcji, jeśli przebiegała ona według równania:



## Analiza

- sprawdzić jakie jest pH wodnego roztworu nadtlenooksoboranu sodowego. W tym celu szczyptę otrzymanego preparatu rozpuścić w około  $10 \text{ cm}^3$  wody destylowanej. Otrzymany roztwór podzielić na 2 części. Do jednej dodać roztworu oranżu metylowego a do drugiej fenoloftaleiny. W oparciu o dokonane obserwacje napisać równanie zachodzącej reakcji hydrolizy.

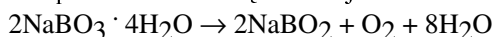
- oznaczanie zawartości  $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  w preparacie  
odważyć 2 naważki po około 1 g otrzymanego związku (z dokładnością do 0.0001g)

- próbkę A ogrzewać w temperaturze 60 – 80 C.
- próbkę B wysuszyć w temp. 120-140°C.

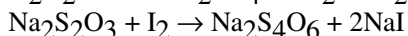
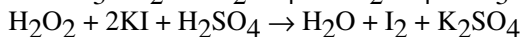
Obie próbki dokładnie zważyć po ochłodzeniu.

odważyć około 1 g preparatu (z dokładnością do 0.0001g). Naważkę przenieść ilościowo do kolbki miarowej na  $100 \text{ cm}^3$ . Dodać  $50 \text{ cm}^3$  wody,  $10 \text{ cm}^3$  2M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i całość dokładnie wymieszać. Po rozpuszczeniu się naważki uzupełnić wodą poziom do kreski. Do 2 kolbek stożkowych odpipetować po  $10 \text{ cm}^3$  tego roztworu, dodać 1 g KI i  $50 \text{ cm}^3$  wody. Kolbki zamknąć korkiem, dokładnie wymieszać i odstawić w ciemne miejsce na 30 minut. Miareczkować 0.1M roztworem tiosiarczanu sodu ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) przygotowanego z fiksanała, w obecności skrobi, do zmiany barwy roztworu z ciemnoniebieskiego w bezbarwny poprzez jasnozielony.

W oparciu o zachodzące reakcje:



i



obliczyć zawartość procentową  $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  w otrzymanym preparacie w oparciu o obie metody.

## Zagadnienia:

chemia tlenowych związków boru (AW 940, KLI 351, AB3 771)

źródła zanieczyszczeń wód naturalnych (WH 35, NB 13, KS 27 i 59)