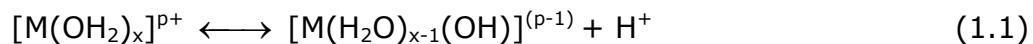


ĆWICZENIE 1

Węglanowe i siarczanowe kompleksy kobaltu(III)

1. Węglanowe i siarczanowe kompleksy kobaltu(III)

W roztworach wodnych większość jonów metali występuje w postaci **akwakompleksów**, $[M(H_2O)_x]^{+n}$, które w wyniku oddysocjowania protonu przechodzą w kompleksy hydroksylowe (1.1).



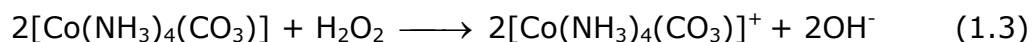
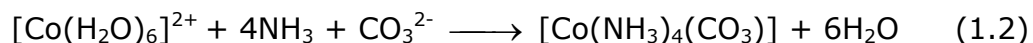
Zarówno akwakompleksy jak i akwahydroksylowe kompleksy metali łatwo reagują z CO_2 i SO_2 w wyniku czego powstają węglanowe i siarczanowe(IV) kompleksy. Reakcja kompleksu hydroksylowego z CO_2 , w wyniku której powstaje kompleks węglanowy, jest jedną z najprostszych metod wiązania cząsteczki CO_2 . Ligand CO_3^{2-} w kompleksach metali może być związany do metalu przez jeden lub dwa atomy tlenu, czyli **jedno-** lub **dwukleszczowo** (Rys. 1.1.). Zjawisko **ambidentności** występuje także dla innych ligandów i jest powodem występowania **izomerii wiązaniowej** dla kompleksów metali przejściowych [1].



Rysunek 1.1. Sposoby koordynacji jonu węglanowego.

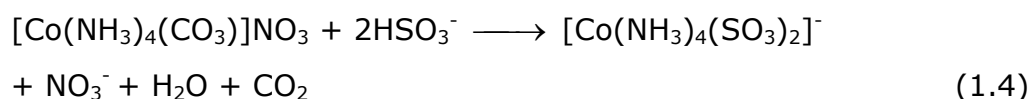
Ligand siarczanowy(IV) jest najczęściej związany jednokleszczowo (atomem donorowym jest siarka lub tlen), ale niekiedy może być również związany dwukleszczowo za pomocą siarki i tlenu.

Ważną reakcją akwakompleksów jest przyłączenie anionu. W ten sposób, wychodząc od prostych akwajonów, można otrzymać nowe kompleksy [2, 3]. Takim przykładem jest synteza kompleksu $[Co(NH_3)_4(CO_3)]NO_3$. W pierwszym etapie reakcji następuje podstawienie (**substytucja**) ligandów akwa przez NH_3 oraz CO_3^{2-} w sferze koordynacyjnej $Co(II)$ i może być opisana równaniem (1.2). Następnie $Co(II)$ jest utleniany przez H_2O_2 do $Co(III)$ według reakcji (1.3).



Ligand CO_3^{2-} w kompleksie $[Co(NH_3)_4(CO_3)]^+$ jest związany dwukleszczowo. Zarówno CO_2 i SO_2 jak i aniony CO_3^{2-} i SO_3^{2-} są ligandami słabymi i w związkach kompleksowych nie mogą podstawiać ligandów silniejszych, np. NH_3 , CO , CN^- .

Możliwe jest natomiast podstawienie słabszego liganda CO_3^{2-} przez silniejszy ligand SO_3^{2-} , którego przykładem jest reakcja wykonywana w ćwiczeniu (1.4). W tym kompleksie ligand SO_3^{2-} jest związany jednokleszczowo (terminalnie).



1.1. Synteza węglanowych i siarczanowych kompleksów kobaltu (III)

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3)]\text{NO}_3$

Uwaga! Eksperyment wykonujemy pod wyciągiem!

Do zawiesiny 10 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ w 30 cm³ wody dodać 25 cm³ stężonego wodnego roztworu amoniaku (25%). Do uzyskanego roztworu mieszanego mieszadłem magnetycznym dodać roztwór 5 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w 5 cm³ wody. Następnie, kontynuując mieszanie dodawać kroplami 12,5 cm³ 3% wodnego roztworu H_2O_2 . Po wkropleniu całej ilości H_2O_2 brązowy roztwór umieścić w krystalnicy i ogrzewając na mieszadle magnetycznym odparować około połowę roztworu utrzymując temperaturę około 95÷98 °C. Podczas zagęszczania do roztworu dodawać małymi porcjami 2,5 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ w równych odstępach czasu. Zatężony roztwór oziębnić w łaźni lodowej i przyspieszyć krystalizację przez dodanie ok. 20 – 30 cm³ metanolu (do zmętnienia roztworu). Fioletowo-różowy osad odsączyć, przemyć metanolem i wysuszyć.

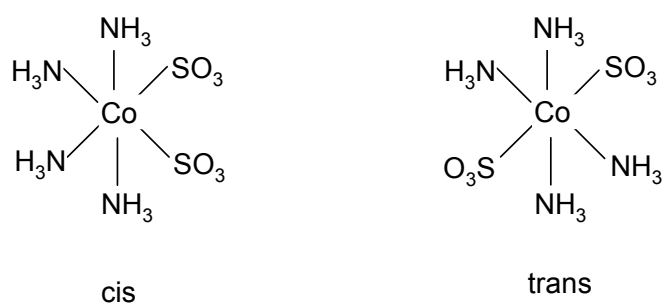
$\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3)_2]$

Do 1 g $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3)]\text{NO}_3$ w 10 cm³ wody dodać zawiesinę 2 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ w 5 cm³ wody. Po chwili, po lekkim podgrzaniu, z roztworu wypada żółto-brązowy osad produktu, który należy odsączyć, przemyć metanolem i wysuszyć. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ używany w tej syntezie hydrolizuje w wodzie z utworzeniem jonu HSO_3^- (1.5), a w środowisku kwaśnym z wydzielaniem SO_2 (1.6).



Kompleks siarczanowy $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3)_2]$ występuje w postaci dwóch izomerów: brązowego *cis* i żółtego *trans* (Rys. 1.2.).

Zapisać równania reakcji i obliczyć wydajność produktów. Preparaty wraz z opracowanym sprawozdaniem oddać osobie prowadzącej zajęcia.



Rysunek 1.2. Sposoby koordynacji jonu węglanowego.

1.2. Literatura

- [1] D. A. Palmer, R. van Eldik, *Chem. Rev.*, **83**, 651 (1983).
- [2] *Inorg. Synth.*, **6**, 1733 (1960).
- [3] K. L. Scott, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1486 (1974).

ĆWICZENIE 2

Glin i jego związki

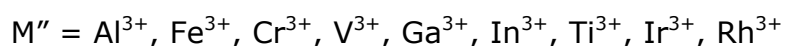
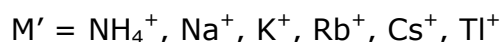
2. Glin i jego związki

Glin jest drugim po żelazie metalem znajdującym praktyczne zastosowanie, co obrazuje zużycie 18×10^6 ton w 1989 roku. Jest stosowany jako materiał konstrukcyjny w przemyśle i w transporcie, ponieważ jest lekki i odporny na korozję. Dobre przewodnictwo elektryczne uzasadnia zastosowanie glinu w przemyśle elektrycznym. W ostatnim czasie rośnie wykorzystanie glinu do wyrobu opakowań, szczególnie folii i puszek do napojów. Glin jest otrzymywany głównie z rud, w których występuje jako Al^{3+} . Redukcja Al^{3+} do Al^0 wymaga dużego nakładu energii ok. 260 GJ/t, przy czym wykorzystywana jest przede wszystkim energia elektryczna, ponieważ ani węgiel, ani tlenek węgla nie redukują glinu w zakresie temperatur do 2000 °C co wyklucza ich praktyczne zastosowanie.

Odzyskiwanie glinu z odpadów (recykling) jest uzasadnione znaczną oszczędnością energii, ponieważ odzyskanie 1 tony glinu z odpadów wymaga tylko 10 GJ energii, czyli 26 razy mniej niż wytworzenie glinu z rudy. Na wysypiskach śmieci spotyka się coraz większe ilości puszek aluminiowych po napojach, oznaczonych symbolami 41 ALU lub ALU, co ułatwia identyfikację materiału, z którego zostały wykonane.

W 1996 roku dzięki recyklingowi puszek aluminiowych odzyskano w Polsce 400 ton aluminium, czyli ok. 7% masy puszek wprowadzonych do obiegu. Dla porównania w świecie odzyskuje się ok. 55%, w Europie 37%, natomiast w Szwecji aż 91%. Puszki zawierają zwykle 98-99% glinu i mogą być po przetopieniu zawracane do ponownego obiegu. Ćwiczenie pozwala poznać przykłady metod chemicznej utylizacji odpadów glinowych. Ich przeróbka chemiczna prowadzi do otrzymania czystych związków glinu jak np. ałun glinowo-potasowy otrzymywany w ćwiczeniu [1].

Ałuny – to sole podwójne siarczanów metali trój- i jednowartościowych o ogólnym wzorze $\text{M}'\text{M}''(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, w których rolę metalu jedno- oraz trójwartościowego mogą spełniać następujące jony:



Ałuny mają budowę jonową, w roztworach ulegają całkowitej dysocjacji na jony wchodzące w skład podwójnej soli.

Zdolność do tworzenia ałunów i ich trwałość wzrasta ze wzrostem promienia jonu jednododatniego (M') i zmniejszaniem się promienia jonu trójdodatniego M'' . Dla glinu (promień jonu $Al^{3+} = 57 \text{ pm}$) są znane ałuny ze wszystkimi metalami M^I . Wielkość promieni jonowych decyduje także o rozpuszczalności tych związków w wodzie. I tak rozpuszczalność ałunów dla określonego trójdodatniego jonu metalu (M'') maleje w szeregu: Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ (natomiast temp. topnienia i ich trwałość wzrasta).

Kationy dwudodatnie tworzą tzw. pseudoałuny np. $FeSO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$, które jednak mają odmienną strukturę. Wszystkie ałuny są ze sobą *izomorficzne* i krystalizują w układzie regularnym o typie sieci NaCl. Cząsteczki wody krystalizacyjnej są rozmieszczone w sieci przestrzennej po sześć wokół każdego z kationów (**oktaedryczne** akwajony $[M'(H_2O)_6]^+$ i $[M''(H_2O)_6]^{3+}$), a dodatkowo poprzez **wiązania wodorowe** spinają **tetraedryczne** jony siarczanowe(VI). Jest to zatem związek sieciowy, a nie kompleksowy.

Ałuny odznaczają się łatwą zdolnością do krystalizacji z roztworów wodnych. W wodnych roztworach wykazują własności chemiczne takie same jak każdy z siarczanów z osobna. Natomiast właściwości fizyczne dla roztworów rozcieńczonych, takie jak kolor, przewodnictwo elektryczne i punkt krzepnięcia są sumą własności fizycznych każdego z siarczanów. Po ogrzaniu ałuny tracą wodę krystalizacyjną częściowo lub całkowicie.

Najbardziej znanym jest ałun glinowo-potasowy, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, znany w czasach starożytnych pod nazwą **alumen** (*notabene stąd wywodzi się nazwa metalu aluminium*) [2].

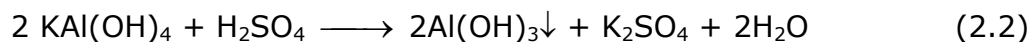
2.1. Otrzymywanie ałunu glinowo-potasowego

0,27 g złomu aluminiowego pochodzącego z puszki po Coca-Coli oznaczonej symbolem ALU (lub 41 ALU), wcześniej oczyszczonego mechanicznie z lakieru, wprowadzić do kolby stożkowej i dodać 10 cm^3 wodnego roztworu KOH o stężeniu 2 mol/dm^3 . Kolbę postawić na łaźni wodnej i ogrzewać (95° C) do momentu całkowitego rozpuszczenia złomu i zaprzestania wydzielania się pęcherzyków wodoru według reakcji (2.1).

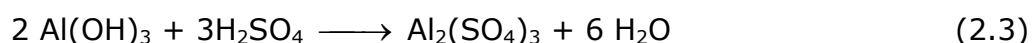


Powstały roztwór tetrahydroksoglinianu potasu $KAl(OH)_4$ przesączyć dwukrotnie przez gęsty sączeek na lejku Büchnera, aby oddzielić zanieczyszczenia (roztwór ma być bezbarwny i klarowny).

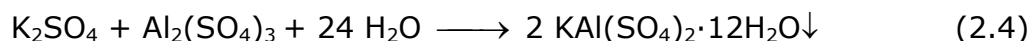
Roztwór tetrahydroksoglinianu potasowego KAl(OH)_4 zagęścić na łąźni wodnej do połowy objętości. Roztwór ochłodzić do temperatury pokojowej, a następnie kroplami dodać wodny roztwór H_2SO_4 o stężeniu 6 mol/dm^3 , aż do uzyskania białego osadu Al(OH)_3 według reakcji (2.2).



Następnie naczynie z wytrąconym Al(OH)_3 przenieść na łąźnię wodną (95°C) i ogrzewając kontynuować wkraplanie kwasu siarkowego, aż do całkowitego rozpuszczenia wodorotlenku glinowego, zgodnie z reakcją (2.3).



Otrzymany roztwór zawierający dwie sole: K_2SO_4 i $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ schłodzić na łąźni lodowej. W trakcie chłodzenia tworzy się biały, krystaliczny osad $\text{KAl(SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ według równania reakcji (2.4).



Kryształy czterokrotnie przemyć 60% roztworem EtOH - na lejku Büchnera i wysuszyć. Zapisać sumaryczne równanie reakcji i obliczyć wydajność. Sprawdzić rozpuszczalność otrzymanego związku w HCl o stężeniu 1 mol/dm^3 . Preparat wraz z opracowanym sprawozdaniem oddać osobie prowadzącej zajęcia.

2.2. Literatura

- [1] L. Kolditz ed., *Chemia nieorganiczna*, PWN, Warszawa, 1994.
- [2] *Khimitscheskaia Encyklopedia*, Izd. Sovietskaia Encyklopedia, Moskva, 1990, tom 2, str. 369.
- [3] L. Wachowski, P. Kirszensztejn, *Ćwiczenia z podstaw chemii środowiska*, Wydawnictwo Naukowe, Poznań, 1999.

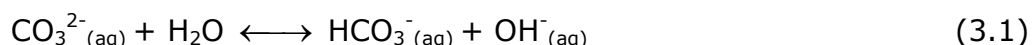
ĆWICZENIE 3

Węglany metali

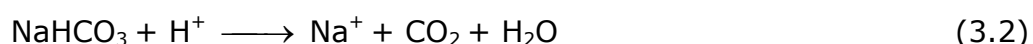
3. Węglany metali

Dwuprotonowy kwas węglowy jest bardzo słabo zdysocjowany, a stałe dysocjacji 1. i 2. stopnia wynoszą odpowiednio $4,16 \times 10^{-7}$ i $4,84 \times 10^{-11}$. Jednak ta pierwsza wartość nie jest poprawna, gdyż tylko część rozpuszczonego CO_2 występuje w postaci H_2CO_3 ; większa część rozpuszczonego CO_2 występuje w postaci cząsteczek uwodnionych (hydratowanych). Z tego powodu stała dysocjacji pierwszego stopnia ma wartość znacznie większą, równą 2×10^{-4} , a pH nasyconego wodnego roztworu CO_2 pod ciśnieniem 1 Atm (roztwór 0,04 M) wynosi odpowiednio 3,7 [1].

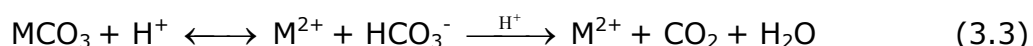
Kwas węglowy tworzy dwa szeregi soli: **wodorowęglany** (kwaśne węglany) $\text{M}^{\text{I}}\text{HCO}_3$, i **węglany obojętne** $\text{M}^{\text{I}}_2\text{CO}_3$. Spośród węglanów obojętnych łatwo rozpuszczalne w wodzie są tylko węglany litowców (z wyjątkiem litu), natomiast bardziej rozpuszczalne w wodzie są wodorowęglany większości metali. Rocznie kilka milionów ton Na_2CO_3 jest zużywane w produkcji szkła oraz środków piorących, w których jon węglanowy spełnia rolę **zasady** (3.1).



Natomiast NaHCO_3 jest podstawowym składnikiem proszków do pieczenia, ponieważ reagując z kwasowymi składnikami ciast uwalnia CO_2 powodując ich wzrost (2).

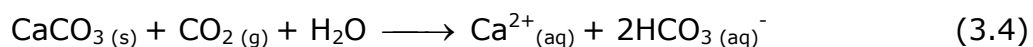


Węglany, głównie wapnia i magnezu a także w mniejszych ilościach ołowiu, kadmu i innych metali są składnikami skorupy ziemskiej. Węglany te są trudno rozpuszczalne (dlatego jon węglanowy usuwa kationy Ca^{2+} i Mg^{2+} z **twardej wody**), chociaż ich rozpuszczalność wzrasta w środowisku kwaśnym. W wyniku zakwaszania roztworów węglanów powstają kolejno wodorowęglan ($\text{pH} = 7 \div 9$) i ditlenek węgla, który wydziela się z roztworu po przekroczeniu jego rozpuszczalności w wodzie (3.3).



Rozpuszczalność węglanów zwiększa się także w obecności ditlenku węgla, na skutek przemiany w wodorowęglany, a proces rozpuszczania minerałów w wodzie zawierającej CO_2 nosi nazwę **karbonacji** [2]. W obecności ditlenku węgla rozpuszczalność związków może znacznie przekraczać wartości wynikające z ich iloczynu rozpuszczalności, co oznacza przejście kationów wielu metali z

nierozpuszczalnych soli do wody. Na przykład reakcja rozpuszczania CaCO_3 w obecności ditlenku węgla polega na tworzeniu lepiej rozpuszczalnych wodorowęglanów i może być opisana równaniem (3.4).



Wartość stałej równowagi reakcji rozpuszczania węglanu w obecności ditlenku węgla przekracza znacznie wartość iloczynu rozpuszczalności. Konsekwencją tego jest wzrost rozpuszczalności soli proporcjonalny do wzrostu ciśnienia parcjalego ditlenku węgla.

Rozpuszczanie i krystalizacja skał wapiennych, związane ze zmianami stężenia ditlenku węgla w wodzie powodują powstawanie jaskiń oraz stalaktytów i stalagmitów. Jeśli jednak wzrasta rozpuszczalność węglanów metali toksycznych konsekwencje mogą być groźne, ponieważ uwolnione kationy dostają się do wód.

Warto zwrócić uwagę na to, że ciśnienie parcjale CO_2 w glebie, związane z oddychaniem organizmów tlenowych i utlenianiem materii organicznej, może znacznie przewyższać parcjale ciśnienie ditlenku węgla w atmosferze. Wzrost ciśnienia CO_2 powoduje wzrost jego stężenia w wodach podziemnych, w wyniku czego rozpuszczalność węglanów w glebie może być znacznie wyższa niż na powierzchni. Tabela 3.1. przedstawia wyniki ilustrujące wpływ ciśnienia parcjalego CO_2 na rozpuszczalność niektórych węglanów w tym metali toksycznych (Pb, Cd).

Tabela 3.1. Iloczyn rozpuszczalności K_{IR} i rozpuszczalność (g/dm^3) węglanów przy różnych ciśnieniach parcjalnych CO_2 .

Węglan metalu	K_{IR}	Ciśnienie CO_2 [kPa]		
		0	0,032	1
CaCO_3	$4,0 \times 10^{-9}$	$2,53 \times 10^{-3}$	$8,68 \times 10^{-2}$	$2,73 \times 10^{-1}$
PbCO_3	$1,6 \times 10^{-13}$	$8,28 \times 10^{-5}$	$1,50 \times 10^{-2}$	$4,80 \times 10^{-2}$
CdCO_3	$2,0 \times 10^{-14}$	$2,00 \times 10^{-5}$	$4,10 \times 10^{-3}$	$1,30 \times 10^{-2}$

3.1. Otrzymywanie węglanu ołowiu(II)

Do przesączonego roztworu 5 g octanu ołowiu(II), $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, w 50 cm^3 wody dodać mieszając przesączony roztwór 1,5 g węglanu amonu w

15 cm³ wody. Tworzy się biały osad, który należy przemyć przez dekantację i wysuszyć na powietrzu przez wyciskanie w bibule filtracyjnej. Zapisać równanie reakcji i obliczyć wydajność produktu w przeliczeniu na octan ołowiu(II).

Właściwości: Węglan ołowiu(II) tworzy bezbarwne, drobne kryształy. Rozkłada się w temperaturze 35 °C. Prawie nie rozpuszcza się w wodzie, etanolu i amoniaku. Rozpuszcza się w kwasach i roztworach wodorotlenków litowców.

Wpływ ditlenku węgla na rozpuszczalność PbCO₃ w wodzie: Z kolby ssawkowej i wkraplacza zmontować aparaturę do otrzymywania ditlenku węgla z węglanu wapnia (15 g) i rozcieńczonego kwasu solnego (do 20 cm³ wody dodać 20 cm³ stężonego kwasu solnego). Otrzymany ditlenek węgla przepuścić przez kolejne roztwory:

- a) przez przesączony roztwór 1 g octanu ołowiu(II) w 10 cm³ wody przepuścić ditlenek węgla. Obserwować wytrącanie się osadu, który ulega rozpuszczaniu w trakcie dalszego przepuszczania ditlenku węgla przez roztwór.
- b) 30 mg węglanu ołowiu(II) rozpuścić w 5 cm³ wody. Dodać 5-6 kropli 0,1 molowego roztworu KI. Następnie przez probówkę zawierającą roztwór węglanu ołowiu(II) z jodkiem potasu przepuścić ditlenek węgla (wartość iloczynu rozpuszczalności dla PbI₂ = $7,1 \times 10^{-9}$).

Zanotować obserwacje i zapisać odpowiednie równania reakcji i obliczyć wydajność. Preparat wraz z opracowanym sprawozdaniem oddać osobie prowadzącej zajęcia.

3.2. Literatura

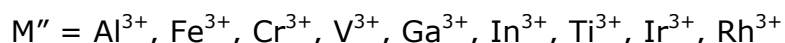
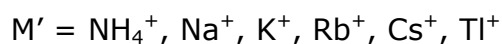
- [1] F. A. Cotton, G. Wilkinson, P. L. Gaus, *Chemia nieorganiczna. Podstawy*, PWN, Warszawa, 1995, str. 379.
- [2] A. M. Trzeciak, *Wstęp do chemii nieorganicznej środowiska*, Wyd. U. Wr., Wrocław, 1995.
- [3] J. Supniewski, *Preparatyka nieorganiczna*, PWN, Warszawa, 1958.

ĆWICZENIE 4

Sole podwójne - ałuny

4. Sole podwójne - ałuny

Ałuny – to sole podwójne siarczanów metali trój- i jednowartościowych o ogólnym wzorze $M'M''(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, w których rolę metalu jedno- oraz trójwartościowego mogą spełniać następujące jony:



Ałuny mają budowę jonową, w roztworach ulegają całkowitej dysocjacji na jony wchodzące w skład podwójnej soli.

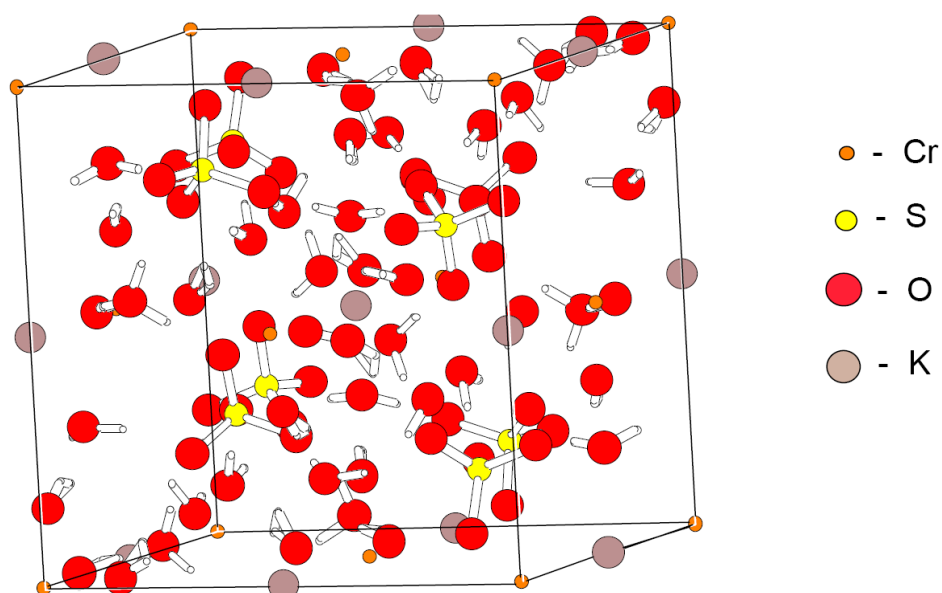
Zdolność do tworzenia ałunów i ich trwałość wzrasta ze wzrostem promienia jonu jednododatniego (M') i zmniejszaniem się promienia jonu trójdotadniego M'' (dlatego duże jony lantanowców nie tworzą ałunów). Na przykład, ałun glinowo-litowy nie powstaje w temp. pokojowej, jak pozostałe ałuny glinowe, lecz tworzy się dopiero poniżej $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Z drugiej strony, o ile dla glinu (promień jonu $Al^{3+} = 57\text{ pm}$) są znane ałuny ze wszystkimi metalami M' , to In^{3+} (promień jonowy $= 92\text{ pm}$) tworzy ałuny tylko z Rb^+ , Cs^+ i NH_4^+ . Wielkość promieni jonowych decyduje także o rozpuszczalności tych związków w wodzie. I tak rozpuszczalność ałunów dla określonego trójdotadniego jonu metalu (M'') maleje w szeregu: Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ (natomiast temp. topnienia i ich trwałość wzrasta).

Kationy dwudodatnie tworzą tzw. pseudoałuny np. $FeSO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$, które jednak mają odmienną strukturę. Znane są także ałuny selenianowe(VI), o analogicznym składzie, np. $KAl(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$ [1]. Wszystkie ałuny są ze sobą *izomorficzne* i krystalizują w układzie regularnym o typie sieci NaCl. Cząsteczki wody krystalizacyjnej są rozmieszczone w sieci przestrzennej po sześć wokół każdego z kationów (**oktaedryczne** akwajony $[M'(H_2O)_6]^+$ i $[M''(H_2O)_6]^{3+}$), a dodatkowo poprzez **wiązania wodorowe** spinają **tetraedryczne** jony siarczanowe(VI). Jest to zatem związek sieciowy, a nie kompleksowy.

Ałuny odznaczają się łatwą zdolnością do krystalizacji z roztworów wodnych. W wodnych roztworach wykazują właściwości chemiczne takie same jak każdy z siarczanów z osobna. Natomiast własności fizyczne dla roztworów rozcieńczonych, takie jak kolor, przewodnictwo elektryczne i punkt krzepnięcia są sumą własności fizycznych każdego z siarczanów. Po ogrzaniu ałuny tracą wodę krystalizacyjną częściowo lub całkowicie.

Najbardziej znanym jest ałun glinowo-potasowy, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, znany w już czasach starożytnych pod nazwą alumen. Glin jest najbardziej rozpowszechnionym metalem i trzecim w kolejności (obok tlenu i krzemu) pierwiastkiem występującym w skorupie ziemskiej (8,3%).

Ałun chromowo-potasowy, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, otrzymuje się w reakcji redukcji dichromianu potasowego w obecności kwasu siarkowego(VI), przy czym reakcję prowadzi w temperaturze poniżej 40 °C, aby zapobiec tworzeniu się zielonej formy. Jako **reduktory** stosowane są: tlenek siarki(IV), aldehyd mrówkowy, kwas szczawiowy, alkohole (zwykle metanol lub etanol) lub skrobia. Strukturę związku przedstawiono poniżej (Rys. 4.1).



Rysunek. 4.1. Struktura ałunu chromowo-potasowego, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

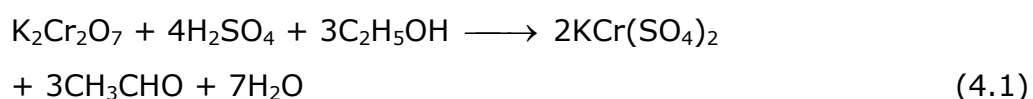
Ałun chromowo-potasowy jest stosowany w przemyśle garbarskim; w procesie garbowania skóry jon chromu(III) stabilizuje białko tworząc z nim związki kompleksowe. Znajduje także zastosowanie w przemyśle tekstylnym i fotograficznym (stosowany jako garbnik emulsji fotograficznych) [2].

Ałun chromowo-potasowy tworzy ciemnofioletowe oktaedryczne kryształy o gęstości 1.813 g/cm³ i temperaturze topnienia 89 °C; powyżej 100° C traci część wody i zmienia barwę na zieloną (całkowicie traci wodę w 400 °C). W 100 cm³ wody, w temperaturze 25 °C rozpuszcza się 24,39 g soli dając fioletowy roztwór, który po ogrzaniu do temperatury powyżej 50 °C zmienia barwę na

zieloną (zmiana jest odwracalna i po ochłodzeniu wraca po kilku dniach do pierwotnej barwy).

4.1. Otrzymywanie ałunu chromowo-potasowego

W zlewce o pojemności 150 cm³ zaopatrzonej w termometr i mieszadło magnetyczne rozpuścić 5,5 g dichromianu(VI) potasu K₂Cr₂O₇ w niezbędnej ilości wody (około 50 cm³) i dodać etanol (3,5 cm³). Następnie do chłodzonego i mieszanego roztworu powoli dodać kroplami 3,5 cm³ stężonego kwasu siarkowego(VI). Temperatura mieszaniny podczas wkraplania nie może przekroczyć 40 °C, w przeciwnym razie będzie tworzył się zielony kompleks siarczanowy Cr₂(SO₄)₃·nH₂O. Po pewnym czasie krystalizuje ałun chromowy(III), zgodnie z reakcją przedstawioną równaniem (4.1), który należy odsączyć na sączku Schott'a pod zmniejszonym ciśnieniem. Surowy związek oczyścić przez rekrytalizację z wody przefiltrować, przemyć metanolem i wysuszyć na sączku w strumieniu przepływającego powietrza.



Określić wydajność w przeliczeniu na ilość użytego dichromianu potasu. Preparat wraz ze sprawozdaniem oddać osobie prowadzącej zajęcia.

4.2. Literatura

- [1] *Khimitscheskaia Encyklopedia*, Izd. Sovietskaia Encyklopedia, Moskwa, 1990, tom 2, str. 369.
- [2] *Ullmann's Encyklopedia of Industrial Chemistry*, 5th Edition, 1986, vol. A7, str. 569.
- [3] J. Gałęcki, *Preparatyka nieorganiczn*, WNT, Warszawa, 1964, str. 220.

ĆWICZENIE 5

Utlenianie i redukcja

5. Utlenianie i redukcja

Wielu reakcjom chemicznym towarzyszy wymiana ładunków elektrycznych, a tym samym przepływ prądu elektrycznego. Są to **reakcje utleniania i redukcji** (redoks), które mogą być opisywane działaniem ogniwa elektrochemicznego (ściślej - odpowiednich półogniw, oddzielnie dla reakcji utleniania i redukcji, razem tworzących całe ogniwo redoks). Przebieg reakcji redoks zależy od wartości **potencjałów redoks** (elektrycznych) E dla obu półogniw określonych **równaniem Nernsta** (5.1), gdzie E^0 oznacza standardowy potencjał redoks, n - liczbę elektronów uczestniczących w wymianie, a_{ox} , a_{red} - aktywności (stężenia) postaci utlenionej i zredukowanej, zaś T , R , i F oznaczają odpowiednio temperaturę reakcji oraz stałe gazową i Faraday'a [1].

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} = E^0 + \frac{0,59}{n} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (5.1)$$

Należy zauważyć, że o możliwości przebiegu reakcji utleniania i redukcji będzie decydować wartość E^0 - proporcjonalna do zmiany **standardowej entalpii swobodnej** (ΔG^0) reakcji redoks, zgodnie z relacją termodynamiczną (5.2). Odpowiednio duża (dodatnia) wartość E^0 ($\geq 0,5$ V) pozwala oczekiwać samorzutnego przebiegu reakcji redoks z udziałem półogniw, w których wyodrębniono procesy utleniania i redukcji. Zwykle przyjmuje się, że reakcja winna przebiegać samorzutnie, jeśli $E^0 \geq 0,4 \div 0,5$ V [2].

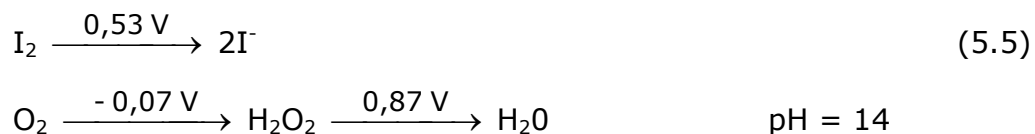
$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (5.2)$$

Jako przykład ilustrujący wpływ niektórych czynników na możliwość przebiegu reakcji redoks może posłużyć otrzymywanie jodku amonowego NH_4I w tym ćwiczeniu. W środowisku wodnego roztworu amoniaku ($\text{pH} = 12$) jod I_2 (w stanie wolnym) ulega reakcji redukcji (równania 5.3-5.4) z udziałem nadtlenu wodoru H_2O_2 (składnąd silnego utleniacza, zwłaszcza w roztworach kwaśnych, E^0 1,76 V).

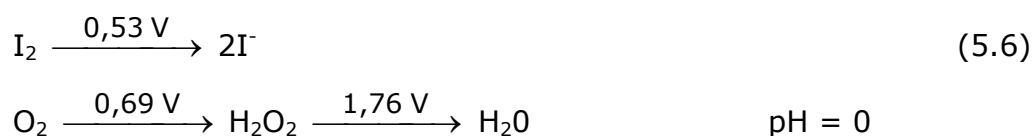


Wzajemne relacje standardowych potencjałów redoks E^0 , dla omawianego układu można przedstawić za pomocą **diagramów Latimera** (5.5). Trzeba zauważyć, że wartości potencjałów standardowych E^0 półogniw odnoszą się do roztworów zasadowych ($\text{pH} = 14$). Jeśli wyliczymy standardowy potencjał reakcji redoks E^0 (siłę elektromotoryczną SEM) dla całego ogniwa opisującego przebieg

reakcji otrzymywania NH_4I : $E^0 = 0,53 \text{ V} - (-0,07 \text{ V}) = 0,60 \text{ V}$, to można wnioskować, że taki przebieg reakcji jest możliwy (reakcja winna przebiegać samorzutnie, gdyż $E^0 > 0,4 \text{ V}$).



W celu porównania spróbujmy przeanalizować możliwość przebiegu reakcji podobnej, ale prowadzonej w roztworze kwaśnym, tzn. redukcję jodu za pomocą nadtlenku wodoru przy $\text{pH} = 0$. Odpowiednie diagramy Latimera przedstawiono poniżej (5.6).

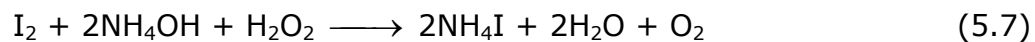


Podobne wyliczenia standardowego potencjału redoks E^0 dla reakcji w roztworze kwaśnym: $E^0 = 0,53 \text{ V} - 0,69 \text{ V} = -0,16 \text{ V}$, pozwalają wnioskować, że taki przebieg reakcji **nie** jest możliwy (wartość $E^0 \ll 0,4 \text{ V}$). Przykład ten ilustruje jak duży wpływ na termodynamikę procesów utleniania i redukcji może mieć odpowiednie pH roztworu, w którym mają przebiegać reakcje. Ponadto na przebieg reakcji redoks mają wpływ takie czynniki jak temperatura i stężenia pozostałych reagentów układu (**parametry termodynamiczne** występujące w równaniu Nernsta). Niezależnie od tego szereg **czynników kinetycznych** powodujących występowanie zjawiska **nadnapięcia** także może wywierać znaczący wpływ na przebieg reakcji utleniania i redukcji.

5.1. Otrzymywanie jodku amonu

W zlewce o pojemności 150 cm^3 zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieścić $2,5 \text{ g}$ sproszkowanego jodu, 12 cm^3 10% roztworu zasady amonowej i mieszając powoli dodać z wkraplacza około 5 cm^3 10% roztworu nadtlenku wodoru H_2O_2 . Jod rozpuszcza się, a roztwór odbarwia, przy czym wydziela się tlen, zgodnie z reakcją przedstawioną za pomocą równania (5.7). Jeśli roztwór po reakcji jest brunatny dodajemy do niego niewielką ilość nadtlenku wodoru, aż przyjmie barwę żółtą. Całość przesączyć i ogrzewając zatężyć do krystalizacji. Otrzymany związek odsączyć, przemyć schłodzoną mieszaniną alkoholu etylowego i eteru (1:3), wysuszyć i zważyć.

Obliczyć wydajność w przeliczeniu na ilość użytego jodu. Preparat wraz z opracowanym sprawozdaniem oddać osobie prowadzącej zajęcia.



5.2. Literatura

- [1] A. Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej*, PWN Warszawa 1987, str. 380.
- [2] Wyższy (niż to wynika z relacji termodynamicznych) potencjał reakcji redoks $E^0 \geq 0,4 \div 0,5 \text{ V}$ służy do pokonania często napotykanego bariery kinetycznej reakcji redoks zwanej nadnapięciem.
- [3] J. Supniewski, *Preparatyka nieorganiczna*, PWN Warszawa 1958, str. 229.

ĆWICZENIE 6

Związki chromu

6. Związki chromu

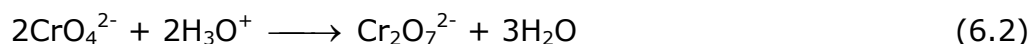
Chrom jest pierwiastkiem śladowym, jego zawartość w skorupie ziemskiej o grubości ok. 17 km wynosi 200g/T. Chrom nie rozpuszcza się wskutek **pasywacji** w zimnej wodzie królewskiej oraz rozcieńczonym i stężonym kwasie azotowym. Łatwo rozpuszcza się w kwasach nieutleniających – solnym oraz rozcieńczonym kwasie siarkowym. Wartościowość chromu może zmieniać się od -2 do +6, ale najczęściej spotykane są w środowisku związki na +3 i +6 stopniu utlenienia. Związki chromu(VI) są toksyczne (rakotwórcze) i są absorbowane przez organizm ludzki głównie za pośrednictwem płuc, gdzie gromadzone są w formie nierozpuszczalnej. Znany jest także proces powolnego wchłaniania chromu do krwi, a także wchłaniania chromu(VI) z przewodu pokarmowego. U ludzi absorbowane jest ok. 2% chromianów(VI) zawartych w pożywieniu w porównaniu do mniej niż 1% związków Cr(III). Mechanizm **kancerogennego** działania Cr(VI) nie jest w pełni poznany, ale wiadomo, że jest on silnym utleniaczem i łatwo reaguje z materiałem biologicznym. Wydaje się, że działanie biologiczne Cr(VI) związane jest z jego stopniową redukcją do Cr(III) poprzez stadium Cr(V), które może oddziaływać z DNA.

Typowym reprezentantem związków Cr(VI) jest tlenek chromu CrO_3 , który wydziela się jako pomarańczowy osad po dodaniu kwasu siarkowego do wodnego roztworu dwuchromianu sodu lub potasu. Tlenek chromu(VI) łatwo rozpuszcza się w wodzie i jest bardzo toksyczny. Wiązania w CrO_3 mają charakter kowalencyjny. Każdy atom chromu otoczony jest czterema atomami tlenu rozmieszczonymi w narożach czworościanu. Dwa spośród tych atomów tlenu stanowią naroża wspólne dla 2 sąsiednich czworościanów. Prowadzi to do wytworzenia chromotlenowych łańcuchów [1, 2].

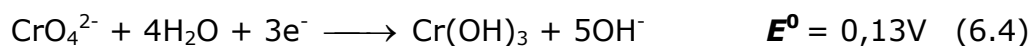
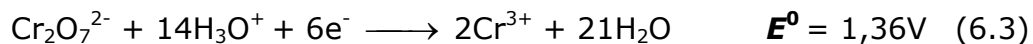
W roztworach zasadowych Cr(VI) występuje w postaci tetraedrycznego jonu **chromianowego** CrO_4^{2-} . Monochromiany M_2CrO_4 , które są pochodnymi kwasu chromowego, hydrolizują w wodzie zachowując się jak **zasady** (6.1).



Po zakwaszeniu roztwory chromianów litowców zmieniają barwę na pomarańczową wskutek utworzenia jonów **dichromianowych** $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (6.2). Jon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ jest dimerem z kątowym mostkiem tlenowym (kąt Cr–O–Cr w $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ wynosi 123°).



Dichromiany w kwaśnych roztworach wodnych są silnymi utleniaczami (6.3). Natomiast chromiany w roztworach alkalicznych wykazują znacznie słabsze właściwości utleniające (6.4).



Cr(III) jest najtrwalszym stopniem utlenienia chromu. W bardzo niskich stężeniach jest niezbędny dla właściwego funkcjonowania organizmu ludzkiego. Wchodzi on w skład czynnika tolerancji glukozy, uczestniczącego w metabolizmie insuliny i jest tym samym obecny we wszystkich tkankach. Ilość chromu niezbędna do podtrzymania aktywności biologicznej jest uzupełniana za pośrednictwem diety. Związki Cr(III) trudno rozpuszczają się w błonach lipidowych, są trudno wchłaniane do przewodu pokarmowego i praktycznie nie wnikają do wnętrza komórek. Jest to związane z tym, że kompleksy chromu(III) są **inertne** (konfiguracja elektronowa d^3), a jony Cr(III) mają stosunkowo wysoki ładunek. Zatrucia związkami Cr(III) praktycznie się nie zdarzają.

Związki Cr(II) są niezwykle nietrwałe na powietrzu i łatwo się utleniają do związków Cr(III). W roztworze wodnym jon Cr^{2+} jest najsilniejszym znanym reduktorem (6.5).



Ta właściwość chromu(II) jest wykorzystywana do usuwania nawet śladowych ilości tlenu z gazów obojętnych, takich jak diazot lub argon.

Związki Cr(II) można otrzymać przez redukcję związków chromu(III) przy pomocy wodoru **in statu nascendi** generowanego na przykład w reakcji cynku z kwasem solnym (6.6).



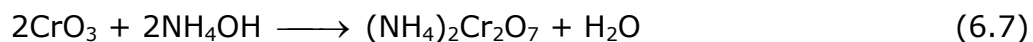
6.1. Dichromian amonowy

Otrzymywanie $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Uwaga! CrO_3 jest silnie trujący! Jest też silnym utleniaczem, a jego reakcja ze związkami organicznymi może być wybuchowa!

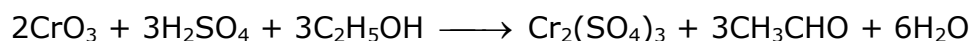
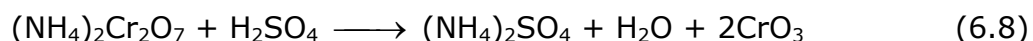
2 g trójtlenku chromu CrO_3 rozpuścić w 2 cm^3 wody i mieszając powoli dodać 1,3 cm^3 stężonego roztworu amoniaku tak, aby powstał roztwór o

pomarańczowym zabarwieniu i kwaśnym odczynie (sprawdzić odczyn za pomocą papierka). Roztwór ochłodzić do temperatury pokojowej. Kryształy odsączyć, przemyć kilka razy acetonem i wysuszyć.



Właściwości utleniające $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

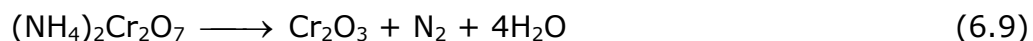
0.25 g dobrze sproszkowanego dichromianu amonu (otrzymanego wcześniej) rozpuścić na gorąco w możliwie minimalnej ilości wody. Następnie dodać 5 cm³ stężonego kwasu siarkowego(VI) i dodać kilka kropli alkoholu etylowego. Zaobserwować zmiany barwy i sprawdzić zapach wydzielającego się aldehydu octowego (6.8).



Redukcja chromu inicjowana termicznie

Uwaga! Eksperyment wykonujemy pod wyciągiem!

Pozostałą ilość dichromianu amonu (otrzymanego wcześniej) usypać w stożek w metalowej kuwecie. W środek wetknąć pasek papieru nasączony etanolem i podpalić. Opuścić szybę wyciągu i obserwować przebieg redukcji chromu inicjowanej termicznie – wulkan chemiczny (6.9). Zebrać i zważyć produkt, zielony Cr_2O_3 .



Zapisać równania reakcji i obliczyć wydajności otrzymanych produktów. Preparaty wraz z opracowanym sprawozdaniem oddać osobie prowadzącej zajęcia.

6.2. Literatura

- [1] L. Kolditz ed., *Chemia nieorganiczna*, PWN, Warszawa, 1994.
- [2] A. Bielański, *Chemia nieorganiczna*, PWN, Warszawa, 2002.
- [3] J. Supniewski, *Preparatyka nieorganiczna*, PWN, Warszawa, 1958.