

رنگ در شیمی فلزات واسطه

۱. راجرز

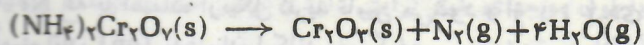
این سلسله آزمایشها با محلولهایی از یونهای کمپلکس فلزات واسطه، مکانیسم واکنشهای معدنی را به نمایش می‌گذارد.

به یون VO_2^+ است حاصل می‌شود، سپس دانه‌ای ریز روی به آن اضافه کنید. رنگهای متنوعی حاصل می‌شود که توالی آنها در جدول ۱ نشان داده شده است. برای حداکثر رؤیت، در هر مرحله‌ای که تغییر رنگ به طور محسوس صورت می‌گیرد، مقدار کمی از مایع شناور را به یک ظرف پتری سرریز کرده و با استفاده از یک پروژکتور «اورهد» روی پرده بیندازید.

جدول ۱. توالی رنگ همراه با کاهش مرحله‌ای وانادیم

حالت اکسایش وانادیم	ذره	رنگ
+۵	$VO_2^+(aq)$	زرد
+۴	$VO^{2+}(aq)$	آبی
+۳	$V^{3+}(aq)$	سبز
+۲	$V^{2+}(aq)$	بنفش کمرنگ

آزمایش آتشفشان، یعنی تجزیه گرمایی آمونیوم دی کرومات (VI)، که آزمایش مشهوری است، با تغییر حالت اکسایش همراه است.



تغییر رنگ، کاهش کروم از حالت اکسایش +۶ به +۳ را نشان می‌دهد. این کاهش باید با نوعی اکسایش موازنه شود، و این نیتروژن است که حالت اکسایش آن از -۳ به ۰ افزایش می‌یابد.

فعالیت کاتالیزوری

بعد از آزمایش آتشفشان به واکنش تماشایی دیگری که اخیراً مورد توجه بوده اشاره می‌کنیم این واکنش، واکنش بین

وجود رنگ در اغلب ترکیبات و یونهای عناصر بلوک-d یکی از خواص عمومی بسیار زیاد این گروه از عناصر است. رنگ از جذب انرژی نورانی در گستره مرئی طیف الکترومغناطیسی ناشی می‌شود. وجود یک پیک در طیف مرئی، طول موجی (λ) نشان می‌دهد که در آن طول موج جذب حداکثر است. انرژی، E ، نور جذب شده از رابطه $E = h\nu$ تعیین می‌شود. که در آن h ثابت پلانک و ν فرکانس نور است. و چون $\nu = c/\lambda$ (c سرعت نور و λ طول موج) است، خواهیم داشت

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{یا} \quad E\lambda = \frac{hc}{\lambda}$$

در مورد اجزاء بلوک-d، جذب با ترفیع الکترونها از تراز فرعی e_g به تراز فرعی e_g همراه است. در ساده‌ترین سیستم-d، یعنی d^1 به عنوان مثال Ti^{3+} ، الکترون با جذب در طول موجی که توسط رابطه $\Delta_0 = hc/\lambda$ تعیین می‌شود، فاصله انرژی Δ_0 را طی می‌کند.

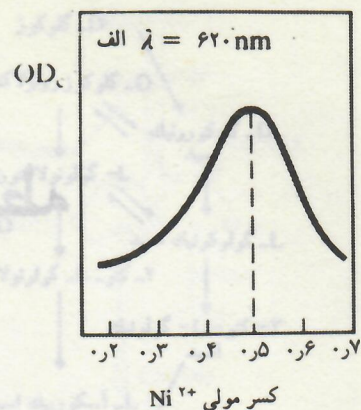
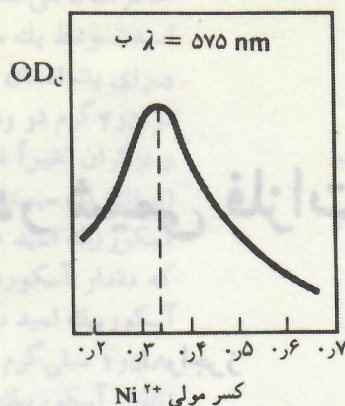
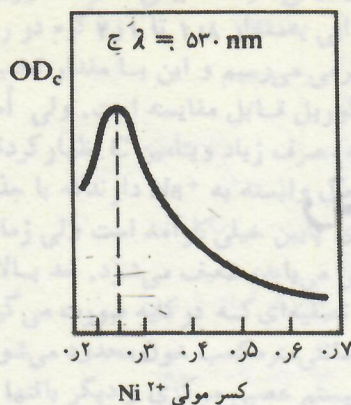
سیستم d^8 (برای مثال Cu^{2+}) مکمل d^1 است؛ در این سیستم حفره خالی در e_g را می‌توان ناشی از رجعت الکترون به e_g که در فاصله انرژی Δ_0 واقع است در نظر گرفت.

خواص عمومی

قبل از اینکه به قسمت اصلی این مقاله بپردازیم، نمونه‌هایی از آزمایشهای کیفی که با تغییر رنگ همراه است و دیگر خواص عمومی عناصر بلوک-d را نمایش می‌دهد ارائه می‌نماییم.

ظرفیت متغیر

شاید بهترین نمونه توجیهی برای این مورد، کاهیده شدن مرحله به مرحله‌ای وانادیم از حالت اکسایش +۵ به +۲ است که توسط روی و هیدروکلریک اسید صورت می‌گیرد. آمونیوم متاوانادات (V) را در هیدروکلریک اسید رقیق حل کنید، رنگ زرد که مربوط



شکل ۱. منحنیهای «Job» برای Ni^{2+} و en در سه طول موج متفاوت

را اندازه گیری کنید و طول موجهایی را که در آنها پیکهای مشخصی پیدا می شود انتخاب کنید.

برای طول موج انتخاب شده، منحنی چگالی نوری تصحیح شده $(OD)_c^*$ را بر حسب کسر مولی، Ni^{2+} ، رسم کنید. پیک چنین منحنیهایی باید با نسبتهای مولی ویژه مطابقت داشته باشد و از این رو فرمول کمپلکسها را به دست می دهد. (به شکل ۱ مراجعه شود)

با مراجعه به شکل ۱ آشکار می شود که (الف) ناشی از کمپلکس $[Ni(en)]^{2+}$ و (ب) ناشی از کمپلکس $[Ni(en)_2]^{2+}$ ، و (ج) ناشی از کمپلکس $[Ni(en)_3]^{2+}$ است زیرا به ترتیب با نسبتهای مول ۱:۱، ۱:۲ و ۱:۳ مطابقت دارند.

آزمایشی مشابه با استنتجایی ساده تر را می توان با استفاده از لیگاند سه دندانه ای دی اتیلن تری آمین یا dien با یون Ni^{2+} انجام داد. از آنجایی که Ni^{2+} معمولاً کوئوردیناسیون ۶ دارد، فقط $[Ni(dien)]^{2+}$ و $[Ni(dien)_2]^{2+}$ امکان پذیر است.

به طور کلی روش «Job» برای هر سیستم «یون فلز-لیگاند» که یونهای کمپلکس محلول در آب و رنگین ایجاد می کنند به کار می آید. ولی اگر با لیگاندهای فوق، به جای یونهای نیکل (II) از یونهای مس (II) استفاده شود نتایج جالب توجهی به دست می آید. تفاوت این دو سیستم به بهترین نحو با طیفهای مرئی «محللهای Job» (به شکل ۲ مراجعه کنید) نشان داده می شوند. بدیهی است گرچه یونهای Ni^{2+} قادرند کمپلکسهایی با فرمول عمومی ML_x تشکیل دهند که در آنها اگر لیگاند en باشد، x مساوی ۱، ۲ یا ۳ و اگر لیگاند dien باشد x مساوی ۱ یا ۲ خواهد بود ولی به نظر می رسد Cu^{2+} در محلول آبی نمی تواند کمپلکسهای $[Cu(en)_2]^{2+}$ و $[Cu(dien)_2]^{2+}$ ایجاد کند. (به جدول ۲ مراجعه کنید.)

در صورتی که غلظت M^{2+} ثابت نباشد، ارتفاع پیک طیفها چندان معنی دار نخواهد بود. در واقع این غلظت از $[M^{2+}]_{aq}$ به ۱ و به ۴ کم می شود و اگر ثابت نگاه داشته شود، ارتفاع پیکها برای کمپلکسهای نیکل از ۱ به ۳ و برای کمپلکسهای مس از ۱ به ۲ افزایش خواهد یافت.

پتاسیم سدیم ۲، ۳ - دی هیدروکسی بوتان دیوات (تارتارات) یا نمک راسل و هیدروژن پروکسید (برای مشاهده بیشترین اثر هیدروژن پروکسید ۱۰۰ حجمی مناسبتر است) است که با یونهای کبالت (II) کاتالیز می شود. طی این فرایند اکساکاهشی، اکسیژن و کربن دیوکسید متصاعد و در اوج واکنش، رنگ از صورتی به سبز مبدل می شود که نشانه تغییر کبالت (II) به کبالت (III) است. در صورتی که شانس یاری کند در زمانی که از شدت واکنش کاسته می شود مجدداً رنگ صورتی اولیه پدیدار می شود، و این مبین گرایش کاتالیزور به بازگشت به شکل اولیه در پایان واکنش است.

اندازه گیری شدت

آزمایشهای مربوط به اندازه گیری شدت نور را می توان با استفاده از یک طیف نورسنج ساده و ارزان قیمت انجام داد. مقدار اندازه گیری شده چگالی نوری، OD^* ، است که بارابطه زیر معین می شود:

$$OD = \log_{10} \frac{I_0}{I_t}$$

که در آن I_0 شدت نور و I_t شدت نور خروجی است. آزمایشها را می توان به دو بخش تقسیم کرد؛ تشکیل کمپلکس در محلول آبی و سینتیک واکنش کمپلکسها.

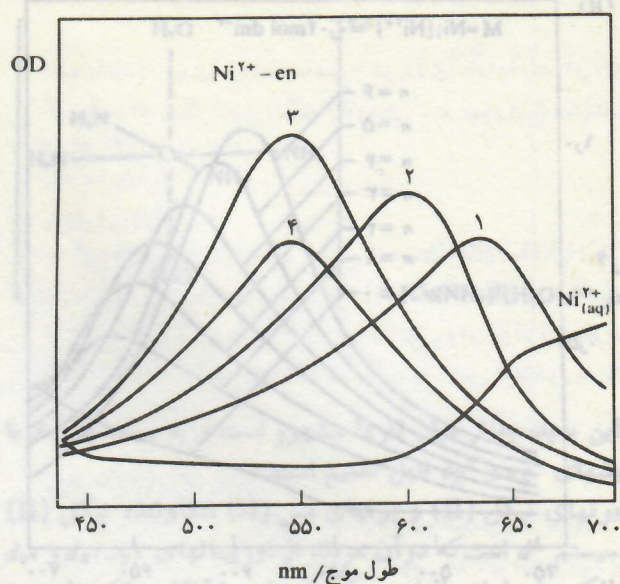
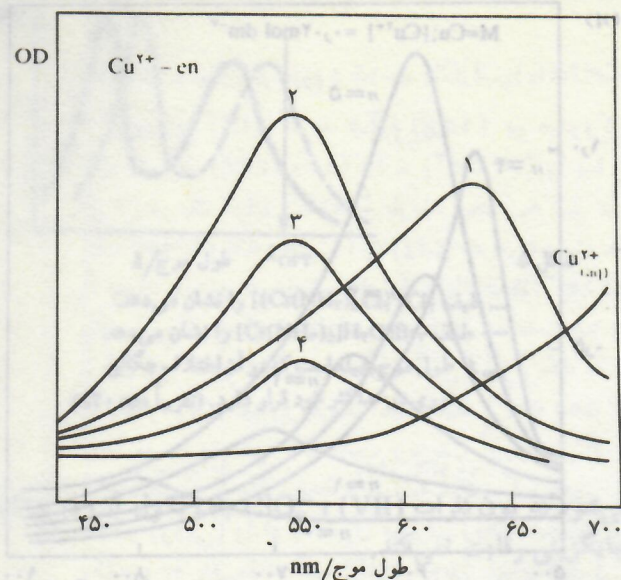
تشکیل کمپلکس

آزمایش متداول برای تعیین فرمول یون کمپلکس در محلول آبی روش «Job» است. برای نشان دادن این روش می توان از یون Ni^{2+} که با استفاده از نیکل کلرید تأمین می شود و از ۱، ۲-دی آمینواتان (en) به عنوان لیگاند بهره گرفت.

محلولهای مادری با مولاریته یکسان ($3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) مناسب است) از هریک تهیه کنید، و با استفاده از آنها مجموعه ای شامل ۱۰ محلول آماده کنید، به طوری که گستره نسبت مولی en/Ni^{2+} آنها از ۵ر۵ تا ۴ر۵ باشد. طیف مرئی هریک از این محلولها و نیز طیف مرئی محلول Ni^{2+} در گستره ۷۰۰-۴۵۰

* $OD_c = OD - xOD_{Ni^{2+}}$ (که در آن کسر مولی $x = Ni^{2+}$ است.)
اندازه گیری شده

* OD (optical density)



شکل ۲. طیف مرئی برای سیستمهای $\text{Cu}^{2+}\text{-en}$ و $\text{Ni}^{2+}\text{-en}$.

آب باقی می ماند و جایگزین ساختن آنها مشکل است و در کمپلکس dien سه مولکول آب دست نخورده باقی می ماند.

تمامی کمپلکسهای مذکور با جایگزینی مولکولهای آب توسط آمین در کمپلکسهای $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ تشکیل شده اند. برای کمپلکسهای نیکل آشکار است که هر شش مولکول آب به آسانی جایگزین می شوند. در حالی که برای مورد مس با en، دو مولکول

جدول ۲. مقایسه طیف مرئی محلولهای «Job» مس (II) و نیکل (II)

طیف	نسبت مولی	اجزاء موجود در محلول
۱	۱:۱	$[\text{Ni en}]^{2+}$ و $[\text{Cu en}]^{2+}$
۲	۱:۲	$[\text{Ni en}_2]^{2+}$ و $[\text{Cu en}_2]^{2+}$ و $[\text{Ni en}]^{2+}$ و $[\text{Cu en}]^{2+}$
۳	۱:۳	فقط محلول رقیق $[\text{Cu en}_3]^{2+}$
۴	۱:۴	محلول رقیق کمپلکس با en زیاد

بررسی طیف کمپلکسهای $[\text{M}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{2+}$ که از جایگزینی مرحله ای آب با مولکولهای آمونیاک حاصل می شود، نتایج مشابهی نشان می دهد. محلولهای کمپلکس مسورد نظر را می توان با روشی شبیه به آنچه که در خانه ۱ خلاصه شده تهیه نمود. طیفهای مربوط در شکل ۳ نشان داده شده است.

در این شکل دیده می شود که مانند سیستمهای قبلی Ni-en و Ni-dien با افزایش تعداد لیگاندهای نیتروژن دهنده همواره یک به طول موجهای کمتر گرایش دارد و در عین حال به ارتفاع بیکها اضافه می شود.

ولی برای سیستم Cu-NH_3 از $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $n=0$ تا $n=4$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ یون مس آمونیم آشنا، همان الگوملاحظه می شود، ولی با $n=5$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ گرچه افزایش ارتفاع پیک تداوم دارد ولی در واقع پیک در طول موج بزرگتر از مورد $n=4$ رخ می دهد.

در تشکیل این کمپلکسها چه تفاوتی در رفتار یونهای نیکل (II) و مس (II) وجود دارد؟ به طور کلی وقتی H_2O جای NH_3

خانه ۱

تهیه کمپلکسهای $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{2+}$

محلولهای 1 mol dm^{-3} مس (II) نیترات، 2 mol dm^{-3} آمونیم نیترات، و 1 و 2 3 mol dm^{-3} آمونیاک را با دقت تهیه کنید. برای $n=0$ از 1 cm^3 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ را تا 50 cm^3 رقیق کنید.

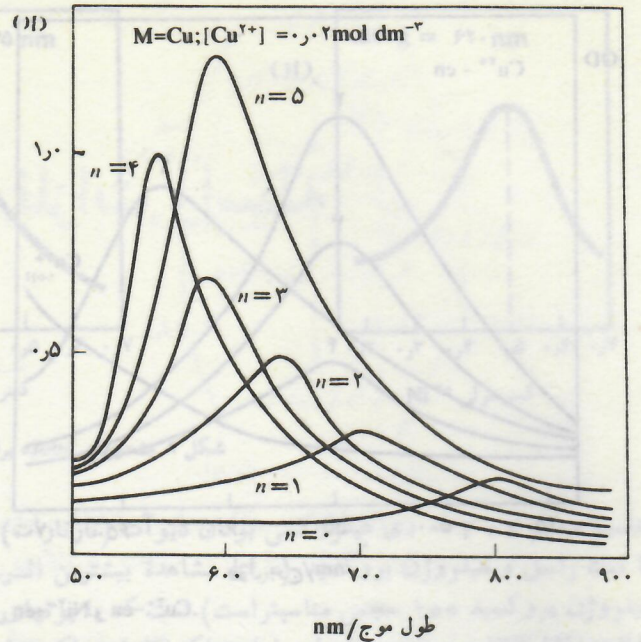
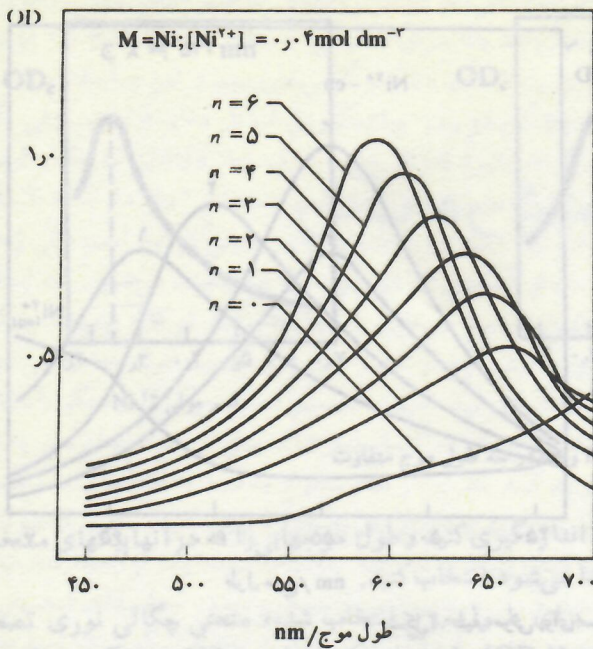
برای $n=1$ از 5 cm^3 NH_3 1 mol dm^{-3} را به 5 cm^3 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ که با آمونیم نیترات جامد اشباع شده باشد اضافه کنید. 1 cm^3 از محلول حاصل را با استفاده از محلول NH_4NO_3 تا 25 cm^3 رقیق کنید.

برای $n=2$ و $n=3$ با روش مشابه برای $n=1$ عمل کنید. با این تفاوت که به جای 1 mol dm^{-3} NH_3 به ترتیب 2 و 3 mol dm^{-3} جایگزین نمایید.

برای $n=4$ 1 cm^3 از 880 آمونیاک را به 1 cm^3 از $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ اضافه کرده و با استفاده از آب مقطر تا 50 cm^3 رقیق کنید.

برای $n=5$ 1 cm^3 از $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ را با استفاده از 880 NH_3 تا 50 cm^3 رقیق کنید.

محلولهای نیکل (II) آمونیاک از اختلاط مقادیر استوکیومتری محلول $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ و محلول آمونیاک تهیه می شود. در این مورد نیز استفاده از آمونیم نیترات برای جلوگیری از ترکیب هیدروکسید ضروری است.



شکل ۳. طیف مرئی برای $[M(NH_3)_n(H_2O)_{6-n}]^{2+}$

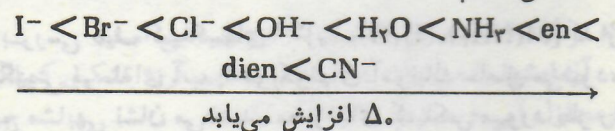
اوربیتال دیگر فقط تک الکترون جفت نشده دارد. دو اوربیتال e_g عبارتند از $d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2} ، که لوبهای آن در امتداد محورهای x ، y و z در امتداد محور z عمود بر صفحه xy است. چون این دو اوربیتال همتراند، دو آرایشی که احتمال مساوی دارند و عبارتند از $d_{x^2-y^2}d_{z^2}$ و $d_{x^2-y^2}d_{z^2}$ حاصل خواهند شد. حال اگر شش لیگاند در امتداد محورها به یون فلز نزدیک شوند و آرایش اول مطرح باشد، لیگاندهایی که در امتداد محورهای x و y نزدیک می شوند توسط زوج الکترون موجود در $d_{x^2-y^2}$ خیلی بیشتر از دو لیگانندی که در امتداد محور z نزدیک می شوند توسط تک الکترون موجود در d_{z^2} با مانع روبرو خواهند شد، از این رو واپیچشی حاصل می شود و چهار پیوند در صفحه xy طولیتر از دو پیوند در امتداد محور z خواهد شد. در صورتی که آرایش دوم مطرح باشد، نتیجه متضاد مشاهده می شود و چهار پیوند واقع در صفحه xy کوتاهتر از دو پیوند در امتداد محور z خواهد بود. نتیجه نهایی باید ترکیبی از حاصل این دو واپیچشی باشد، تجربه نشان می دهد، تصویر دوم که در زیر تشریح شده است تفوق دارد. برای مثال $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ (در کتابهای درسی اغلب به صورت $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ نوشته می شود و برداشت غلطی از کمپلکس چهار کوئوردینه می دهد) را ممکن است مطابق شکل ۴ نمایش داد. فواصل $Cu^{2+}-O$ در امتداد محور z طولیتر از فاصله $Cu^{2+}-N$ در صفحه xy است. چنین آرایشی تقارن ویژه ای دارد. جایگزینی مولکول آب توسط پنجمین مولکول آمونیاک آرایش نامتقارنی ایجاد می کند که در آن فاصله $Cu^{2+}-N$ با چهار پیوند دیگر تفاوت دارد. این مشکل تقارن واکراه Cu^{2+} به کوئوردیناسیون با بیش از چهار مولکول آمونیاک توسط جابه جایی غیر منتظره پیک در طیف $[Cu(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$ توجیه می شود. به همین ترتیب Cu^{2+} در کوئوردیناسیون با بیش از دو مولکول en و یک مولکول $dien$ در محلول آبی با اشکال مواجه می شود.

یا آمینهای N-دهنده را می گیرد، پیک به سمت طول موجهای کوتاهتر یا فرکانس بیشتر جا به جا می شود و این نشان می دهد که در سریهای طیف شیمیایی در مرتبه پایینتر از لیگاندهای N-دهنده قرار دارد. به خانه ۲ مراجعه کنید.

خانه ۲

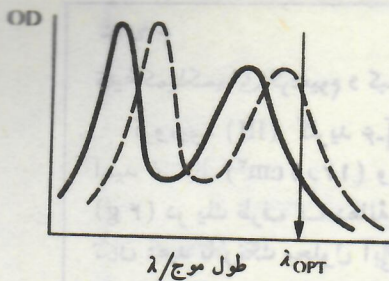
سریهای طیف شیمیایی.

یک سری از لیگاندها بر حسب قابلیتشان برای شکاف دادن ترازهای انرژی d تنظیم شده اند. در زیر لیگاندهایی که در این مقاله به آنها اشاره شده است بر حسب سری طیف شیمیایی منظم شده اند.

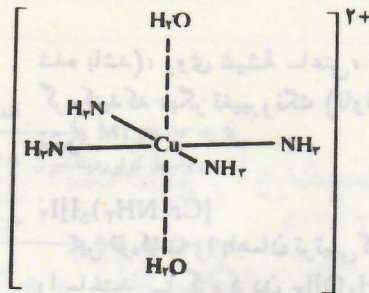


یک مورد استثنایی طیف $[Cu(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$ است، که در آن پیک در طول موج بلندتر از مورد $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ رخ می دهد، نه در طول موج کوتاهتر، که در این صورت با جانشینی مرحله ای H_2O توسط NH_3 (شکل ۳) کاهش تدریجی و ملایم در طول موج (افزایش در فرکانس) را به دنبال می داشت. افزایش ارتفاع پیک با جایگزینی NH_3 به جای H_2O مبین قرار گرفتن پیوندهای محکمتر $M^{2+}-N$ به جای پیوندهای ضعیفتر $M^{2+}-O$ است.

رفتار غیر عادی طیف کمپلکس $Cu^{2+}-NH_3$ به سیستم d^9 در یون Cu^{2+} مربوط می شود. در حالت پایه اوربیتالهای t_{2g} کاملاً پر ولی در تراز فرعی e_g یکی از اوربیتالها حاوی دو الکترون و



شکل ۵
... طیف $[(Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$ را نشان می‌دهد.
— طیف $[Cr(NH_3)_5(H_2O)]Br_2$ را نشان می‌دهد.
 λ_{opt} طول موج بهینه است که در آن اختلاف چگالی نوری در حداکثر خود قرار دارد. (تقریباً ۵۴۰ nm)



شکل ۶
ساختار $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$

می‌شود که یون کلرات (VII)، ClO_4^- بامولکول آب در واکنش جایگزینی رقابت نمی‌کند.

نمونه‌ها را در فواصل زمانی ۱۰-۵ دقیقه در یک دوره ۶۰-۴۵ دقیقه‌ای خارج ساخته و چگالی نوری آنها را در زمانهای ذکر شده اندازه‌گیری نمایید.

سپس نمونه‌ها را به مدت ۶ ساعت در دمای $60^\circ C$ یا، یک هفته در دمای اتاق نگاه دارید و بالاخره چگالی نوری بی‌نهایت (OD_∞) آنها را اندازه‌گیری کنید.

□ منحنی $\log_e(OD_t - OD_\infty)$ را برحسب زمان رسم کرده، شیب منفی منحنی را که معادل با k است تعیین کنید.

تنها از طریق تعیین ثابت سرعت مشکل بتوان آگاهی قبایل توجهی در مورد الگوهای رفتاری کمپلکسها به دست آورد.

آزمایشهای بیشتر

ادامه اعمال فوق که شامل واکنشها و شرایط دیگری می‌شود شواهد با ارزشی از این واکنشها به دست می‌دهد.

□ با تغییر دمای واکنش فوق می‌توانیم با استفاده از منحنی آرنیوس و معادله مربوط به آن انرژی فعالسازی را تعیین کنیم.

$$k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

در این معادله k ثابت سرعت، E انرژی فعالسازی، R ثابت گاز، A ثابت آرنیوس و T دما (برحسب $^\circ K$) است. شکل لگاریتمی آن عبارت است از:

$$\log_e k = \log_e A - \left(\frac{E}{RT}\right)$$

منحنی $\log_e k$ برحسب $1/T$ خط راستی با شیب $-E/R$ به دست می‌دهد.

□ همین آزمایش را روی سیستم کبالت انجام دهید



باردیگر مواد اولیه و مواد حاصل را تهیه کنید. برای تصمیم‌گیری درباره طول موج بهینه طیفها را اندازه‌گیری کنید و مطابق سیستم کروم عمل کنید.

این پدیده به اثر «یان تله» مشهور است و به سیستمهای d با آرایشهای eg^3 و eg^4 قابل تعمیم است.

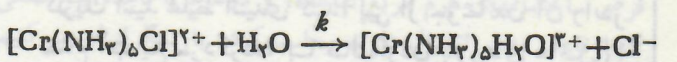
یونهای نیکل (II) و یونهای مس (II) متفاوتند، نیکل (II) یک سیستم d^8 است که در آن هر یک از اوربیتالهای d_{z^2} و $d_{x^2-y^2}$ یک الکترون دارند. از این رو کمپلکسهای Ni^{2+} حداکثر حاوی ۶ پیوند $Ni^{2+}-N$ و نسبتاً با سهولت بیشتر تشکیل می‌شود.

برای تشکیل کمپلکسهای مشابه با Cu^{2+} شاید لازم باشد از نمک خشک (بی‌آب) مس (II) ولیگاند خالص نظیر آمونیاک مایع استفاده کنیم.

به طور خلاصه بررسی طیف توضیح داده شده به نحو کاملاً مؤثر نظریه اثر «یان تله» را توجیه می‌کند.

سینتیک واکنش کمپلکسها

شاید بتوان گفت اکثر واکنشهایی که در ارتباط با کمپلکسها مورد مطالعه قرار گرفته‌اند آبدار کردن (aquation) است، که طی آن یک لیگاند ناپایدار توسط مولکول آب جایگزین می‌شود، مثلاً:



یون آکوابنتامین کرومیوم (III) یون کلروپنتامین کرومیوم (III) (نادنجی) (صورتی)

که در آن k ثابت سرعت (مرتبه یکم) است.

روش کار

□ تهیه مواد اولیه و مواد حاصل کمپلکسها در خانه ۳ و اندازه‌گیری طیف مرئی آنها در شکل ۵ ملاحظه می‌شود. توجه داشته باشید که پیکهای کمپلکسهای آبدار که در طول موجهای کمتر (فرکانسهای بیشتر) قرار دارد نشان می‌دهد که آب در مقایسه با یون کلرید برای ایجاد شکافت در میدان بلور توانایی بیشتری دارد.

□ برای مطالعه سینتیکی در $60^\circ C$ (که سرعت واکنش مناسبی ایجاد می‌کند) کمپلکس واکنشگر $\sim (0.5 g)$ مورد نظر را در 1 mol dm^{-3} کلریک (VII) اسید (100 cm^3) حل کنید. محلول اسید از این لحاظ به کار می‌رود که کمپلکس در محلول آبی به طور کامل آبکافت می‌شود. کلریک اسید (VII) بدان جهت مصرف

کامل آبکافت می‌شود. کلریک اسید (VII) بدان جهت مصرف

کامل آبکافت می‌شود. کلریک اسید (VII) بدان جهت مصرف

تهیه کمپلکسهای کرومیوم و کبالت $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$

کرومیوم (III) کلرید ۶-آبه (۱۵ g) در هیدروکلریک اسید غلیظ (125 cm^3) و آب (22 cm^3) را با روی (۴ g) در یک ظرف با دهانه باریک مجهز به شیر بونسن تکان دهید تا رنگ محلول آبی روشن شود. محلول حاصل را به یک بالن بوخنر حاوی محلول آمونیاک غلیظ (155 cm^3) و آمونیوم کلرید (۷۷٫۵ g) منتقل کنید. به مدت ۱۵ دقیقه از آن هوا عبور دهید. محلول تعلیقی قرمز رنگ به دست آمده را روی هیدروکلریک اسید غلیظ (500 cm^3) که قبلاً توسط یخ سرد شده است بریزید. آن را برای مدت ۳۰ دقیقه روی یک صفحه داغ به آرامی گرم کنید. مایع شناور (رویی) را از محصول صورتی رنگ حاصل بیرون بکشید، به باقی مانده آب (500 cm^3) اضافه کنید و سپس تکان دهید تا آنجا که تمامی آمونیوم کلرید حل شود. آن را صاف کنید و با هیدروکلریک اسید غلیظ ۱:۱، اتانول و اتر بشویید.

$[Cr(NH_3)_5H_2O]Br_2$

زاج کروم (پتاسیم کرومیوم (III) سولفات) (۵۰ g) به مخلوطی از آمونیاک غلیظ (125 cm^3) و آمونیوم نیترات (۱۲۵ g) اضافه کنید. برای یک ساعت در $50-60^\circ\text{C}$ به حال خود قرار دهید. آن را تا 20°C سرد کرده، به مدت ۳۰ دقیقه جریانی از هوا از آن بگذرانید، روی آن مخلوطی از یخ خرد شده (۵۰ g) و نیتریک اسید غلیظ (125 cm^3) ریخته و به کمک حمام یخ و نمک دما را زیر 30°C نگاه دارید. به مدت یک شب آن را به حال خود رها کنید. بلورهای نارنجی را با استفاده از صافی جمع آوری و سپس دز کمترین مقدار آب حل کنید. به آن محلولی از آمونیوم نیترات (۱۰۰ g) در آب (100 cm^3) بریزید. ظرف حاوی محلول را در حمام یخ سرد کرده و با کمک صافی بلورهای $[Cr(NH_3)_5H_2O](NO_3)_2 \cdot NH_4NO_3$ را جمع آوری کنید. بلورهای حاصل را در کمترین حجم آب حاوی ۲۵ درصد حجمی آمونیاک غلیظ حل کنید. به آن قطره قطره محلول ۴۸ درصد هیدروبرمیک اسید (10 cm^3) و اتانول (10 cm^3) اضافه کنید و تا 0°C سرد کنید. رسوب حاصل را صاف کرده و با اتانول و اتر بشویید.

$[Cr(NH_3)_5Br]Br_2$

$[Cr(NH_3)_5H_2O]Br_3$ را (که مطابق دستور فوق تهیه

شده باشد)، روی شیشه ساعتی، در بالای حمام آب، آن قدر گرم کنید که دیگر تغییر رنگ (نارنجی به صورتی) مشاهده نشود.

$[Cr(NH_3)_5I]I_2$

این ترکیب را با همان ترتیبی که، $[Cr(NH_3)_5Br]Br_2$ را ساختید با گرم کردن $[Cr(NH_3)_5H_2O]I_3$ تهیه کنید. ترکیب $[Cr(NH_3)_5H_2O]I_3$ را مطابق روش کار فوق بسازید با این تفاوت که به جای HBr در آزمایش قبل از هیدرویدیک اسید استفاده کنید.

$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

کبالت (II) کلرید (۱۷٫۲ g) را در آب گرم (15 cm^3) حل کرده، سپس در حمام یخ سرد کنید. به آن مخلوطی از آمونیوم کلرید (۲۵ g) و محلول آمونیاک غلیظ (60 cm^3) اضافه کنید. به محلول حاصل هیدروژن پروکسید ۲۰ حجمی (30 cm^3) بیفزایید و 35 cm^3 دیگر کم به آن اضافه کنید. سپس با احتیاط آن را با هیدروکلریک اسید غلیظ خنثی کرده، 125 cm^3 دیگر HCl اضافی به آن اضافه کنید. در این حال محلول حاصل را بجوشانید. به آن هیدروکلریک اسید 3 mol dm^{-3} (30 cm^3) و آب (60 cm^3) اضافه کنید. آن را حرارت دهید تا بجوشد و سپس سرد کنید. با صاف کردن بلورهای حاصل را جمع آوری کنید. آن را در محلول آمونیاک 3 mol dm^{-3} (180 cm^3) و آب (180 cm^3) با استفاده از گرما حل کنید. در حالی که محلول داغ است آن را صاف کرده، محلول زیر صافی را با استفاده از هیدروکلریک اسید غلیظ اسیدی کنید، پس از جوشاندن آن را در حمام آب یخ سرد کرده، با صاف کردن بلورهای حاصل را جمع آوری کنید. آن را با اتانول و اتر بشویید و در هوا خشک کنید.

$[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_2$

کبالت (II) کلرید (۱ g) را در آب (5 cm^3) حل کنید، به آن آمونیوم کلرید (۰٫۲ g) و آمونیاک غلیظ (11 cm^3) اضافه کنید. به آرامی هیدروژن پروکسید ده حجمی (5 cm^3) اضافه کنید. به مدت یک ساعت از محلول هوا عبور دهید. به آن هیدروکلریک اسید غلیظ 15 cm^3 اضافه کنید. در صورتی که رسوبی تشکیل نشود، مقدار بیشتری هیدروکلریک اسید غلیظ (5 cm^3) اضافه کنید. رسوب حاصل را با کمک صافی خرطومی جمع آوری، سپس آن را با اتانول و اتر بشویید.

باشیم، زیرا مکانیسم واقعی ایده آل نیست و در نتیجه مکانیسمهای دیگر امکان پذیر است. این مکانیسمها در شمای ۱ نشان داده شده است.

در هر مورد، مرحله ۱ آهسته تر انجام می گیرد و از این رو مرحله

دوانرژی فعالسازی چگونه باید مقایسه شوند؟ برای پاسخ به این سؤال فرض خواهیم کرد که واکنشهای فوق از طریق استخلاف هسته دوستی از طریق یکی از دو مکانیسم S_N1 یا S_N2 درست شبیه به این واکنشها در شیمی آلی انجام می شوند. باید تا حدودی محتاط

S_{N1}	ML_nX^{n+}	کند → حد واسط کونوردیناسیون ۵ (ناپایدار)	$ML_n^{(n+1)+} + X$	۱
در این صورت	$ML_n^{(n+1)+} + H_2O$	سریع →	$ML_nH_2O^{(n+1)+}$	۲
S_{N2}	$ML_nX^{n+} + H_2O$	کند → حد واسط کونوردیناسیون ۷ (ناپایدار)	$ML_nXH_2O^{n+}$	۱
در این صورت	$ML_nXH_2O^{n+}$	سریع →	$ML_nH_2O^{(n+1)+} + X$	۲

سینتیک $[Cr(NH_3)_5Br]^{2+}$ و $[Cr(NH_3)_4I]^{2+}$ آگاهی بیشتری از نوع مکانیسم به دست آوریم.

آیا واکنش برای سری I^- ، Br^- ، Cl^- آهسته تر انجام می گیرد یا سریعتر؟

اگر مکانیسم S_{N1} کارساز باشد انتظار می رود که هر چه یون X^- جایگزین شونده حجیتر باشد، واکنش با سرعت بیشتری صورت گیرد. زیرا افزایش حجم گروه موجب می شود که با سهولت بیشتری آزاد شود.

با مکانیسم S_{N2} نتیجه متضاد مورد انتظار خواهد بود، زیرا گروه حجیتر نزدیک شدن مولکول حمله کننده را بیش از پیش مشکل خواهد ساخت.

نسبت دادن یک مکانیسم محض به واکنش خطرناک است و لسی حداقل می توان با اطمینان پیشگویی کرد که اگر سرعت واکنش از Cl^- به I^- افزایش یابد مکانیسم S_{N1} بیشتر تفوق دارد، و بالعکس. پس معلوم می شود که با تعیین ثابت سرعت یک واکنش مشخص به وسیله تغییر شرایط و بسط دادن این روش در مورد سیستمهای دیگر می توان آگاهی بسیاری از رفتار این گونه واکنشها به دست آورد.

ترجمه داور بقاعی

• colour in transition metal chemistry

A. Rogers

Education in Chemistry, January 1986

تعیین کننده سرعت است. یونهای Cr^{3+} و Co^{3+} به ترتیب سیستمهای d^3 و d^6 (با آرایش اسپین کم) می باشند. بنابراین الکترونیهای آنها به ترتیب ترازهای فرعی t_{2g} را به طور نیمه و به طور کامل پر می کند. تقارن کروی ناشی از چنین آرایشی مسئول آهسته بودن واکنشهای کمپلکسهای مربوط است.

همچنین هر سیستم d هشت وجهی حاوی انرژی پایداری ناشی از میدان بلور (CFSE) است. برای d^3 برابر $3 \times 2/5\Delta_0$ (سه الکترون هر یک به اندازه $2/5\Delta_0$ کمتر از میانگین تراز انرژی) یا $(12Dq)$ است. برای آرایش اسپین کم d^6 برابر $(24Dq) = 6 \times 2/5\Delta_0$ است. CFSE برای حد واسط ناپایدار کونوردیناسیون پنج و هفت را می توان به طور نظری به ترتیب با فرض ساختمانهای هرم مربع القاعده، و دوهرم با قاعده پنج ضلعی که از قاعده به هم اتصال دارند محاسبه کرد. باردیگر فرض می کنیم که فقط این آرایشها امکان پذیر باشند.

به هر حال اختلاف بین CFSE مواد اولیه و CFSE مواد حد واسط، به طور نظری انرژی فعالسازی واکنش هر سیستم d ، را که با یکی از دو مکانیسم انجام می گیرد مشخص می کند. این نگرش نظری نشان می دهد که واکنش کبالت، d^6 انرژی فعالسازی بیشتری از کمپلکسهای کروم d^3 مشابه خود دارد ولی تمایز بین مکانیسمها با این آزمایش میسر نیست. به هر حال باید توجه داشت، کمپلکس کروم سریعتر از کمپلکس کبالت در واکنش شرکت می کند و واکنش آن انرژی فعالسازی کمتری دارد.

□ همین آزمایش را با کمپلکسهای دیگر کروم انجام دهید.

شاید بتوان با مقایسه سینتیک کمپلکس $[Cr(NH_3)_5Cl]^{2+}$ با

* crystal field stabilisation energy