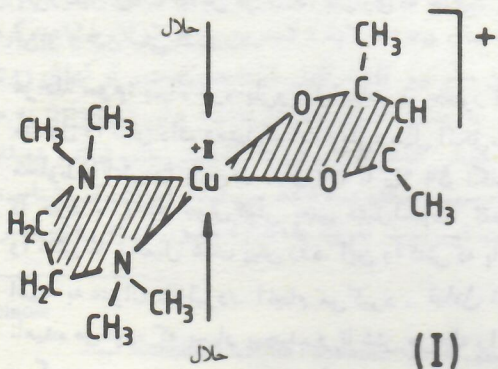


کمپلکس های فلزی به عنوان شناساگرهای رنگی برای بررسی پارامترهای حلال

رادلف ساك آپ و رولاند اشמיד

معلوم شده است که یونهای فلزی، شناساگرهای رنگی بسیار مناسبی جهت مطالعه خواص حلالها هستند. بعضی از کمپلکسهای فلزی در حلالهای مختلف، بسته به توانایی الکترون دهی (یا الکترون پذیری) حلال، طیفی از رنگهای مختلف را نشان می دهند که با استفاده از آن ردیف کردن حلالهای مختلف برحسب قدرت الکترون دهی (یا الکترون پذیری)، حتی با چشم غیر مسلح، امکان پذیر می شود. شناساگرهای رنگی از قدیمی ترین، ساده ترین و مؤثرترین ابزار شیمی به حساب می آیند. در واقع استفاده از آنها به عهد باستان برمی گردد، به زمان پلینی که غده های (Galls) بلوط برای بررسی و تشخیص خلوص زاج و زنگار مورد استفاده قرار می گرفت. امروزه کلمه کلیدی "شناساگر رنگی" انسان را به یاد یک جعبه رنگ بزرگ از شناساگرهای pH می اندازد که برای تیتراژ کردن اسیدهای پرونشند با بازهای پرونشند در محیط آبی به کار می رود. در حال، واقعیتی که کمتر شناخته شده، وجود واکنشهای اسید و باز لوویس غیر پروتونی است که با تغییرات رنگ همراه است. یکی از این موارد به هنگام حل شدن کمپلکسهای فلزی خاص در حلالهای مختلف، مشاهده می شود. به عنوان مثال، در سال ۱۹۳۹ باس، لیف شیتز و دیزکما، چنین تغییر رنگی را در اثر انتقال بعضی از کمپلکسهای نیکل از حلالی به حلال دیگر، تشخیص دادند. اثرهای مشابهی به وسیله بعضی از کمپلکسهای کبالت نشان داده می شود. در هر حال به نظر نمی رسد که استراتژی به کار گرفتن کمپلکسهای فلزی به عنوان شناساگرهای رنگی برای بررسی خواص حلالها قدمتی بیش از ده سال داشته باشد. با وجود این، یونهای فلزی شناساگرهای رنگی عالی برای مطالعه توانایی σ - الکترون دهی (حلال پوشی کاتیون، بازی، هسته دوستی) و همچنین توانایی π - الکترون پذیری (حلال پوشی آنیون، اسیدی، الکترون دوستی) حلالها هستند؛ و این پدیده در این مقاله مرور می شود.

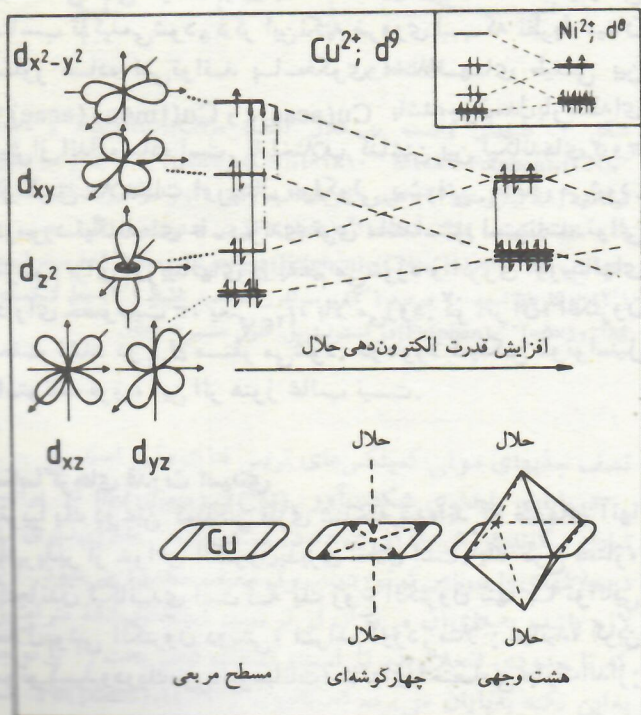


شناساگرهای قدرت بازی

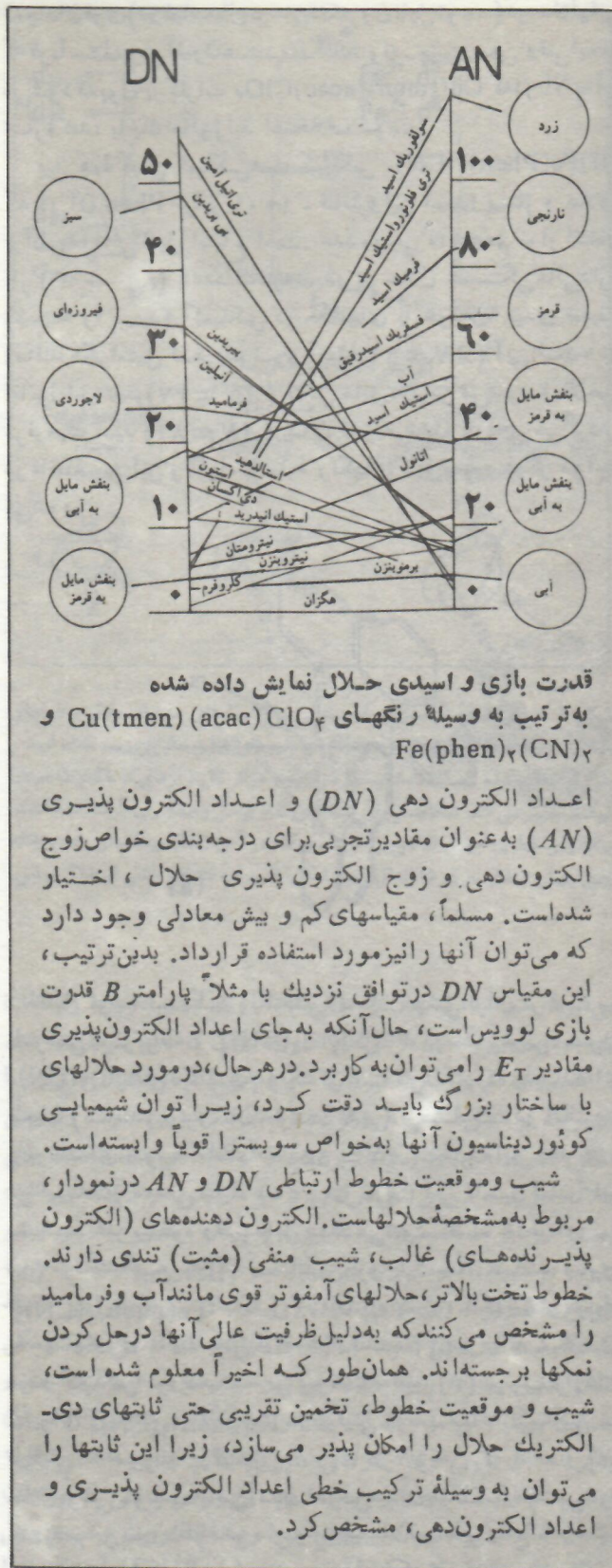
در سال ۱۹۸۲، سون و فوکودا در یک مرور بسیار جالب، تأثیرهای حلال را روی بعضی از کمپلکسهای مس (II) حل شده در محیط غیر آبی، خاطر نشان کردند. آنها نشان دادند که در مورد

به خوبی قابل درک است. کاتیون کی لیتی به طور محوری حلال پوشیده می شود. به طوری که کمپلکس مسطح مربعی اولیه به چهار گوشه ای و بالاخره به آرایش تقریباً هشت وجهی، بسته به قدرت حلال پوشی، تبدیل می شود. اکنون کار را بایک هشت وجهی شروع می کنیم و تغییر شکافتگی اوربیتالهای d به هنگام دور شدن تدریجی لیگاندها از محور z و نزدیک شدن تدریجی لیگاندها را در صفحه xy ، بررسی می کنیم. در نتیجه آن، برهم کنشها با اوربیتالهای دارای مولفه z مانند d_{xz} ، d_{yz} ، d_{zx} کمتر می شود و بدین ترتیب این اوربیتالها پایدار می شوند (در حالی که انرژی اوربیتالهای دیگر افزایش می یابد). در این صورت، رنگ کمپلکس مسطح مربعی، به دلیل جهشهای الکترونی از چهار اوربیتال دیگر به «حفره» موجود در $d_{x^2-y^2}$ است. از بین این جهشها، پر انرژی ترین آنها یعنی $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{yz}$ ، d_{xz} در حدود 550 nm و بعد از آن جهش $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xy}$ را می توان مهمترین فرض کرد. در نتیجه، افزایش قدرت بازی لیگاندها z بایستی یک جابه جایی آبی را ایجاد کند، همان طور که پیکانها در شکل (نشان دهنده اختلافهای انرژی) به تدریج کوتاه تر می شوند. در واقع، این کیفیت در تجربه مشاهده شده است.

ضمناً می توان ملاحظه کرد که جهش سوم، $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ، خیلی کمتر تحت تأثیر تغییر میزان حلال پوشی قرار می گیرد. در نتیجه اگر این جهش هم سهم عمده ای در طیف داشته باشد، مانند مورد مس (II) استیل استونات مخلوط نشده، تأثیرات حلال کمتر به چشم می خورد، و لسی به وسیله تجزیه و تحلیل ریاضی طیف



شکل ۱. ترازهای انرژی اوربیتال نسبی برای Cu^{2+} در محیط مسطح مربعی، چهارگوشه ای و هشت وجهی. تغییرات آرایش فضایی شامل طول شدن پیوندهای اصلی همراه با افزایش عدد کوئوردیناسیون است. شکل کوچکتر مربوط به Ni^{2+} است.



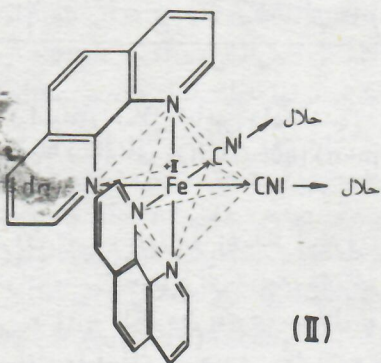
قدرت بازی و اسیدی حلال نمایش داده شده به ترتیب به وسیله رنگهای $\text{Cu}(\text{tmen})(\text{acac})\text{ClO}_4$ و $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$

اعداد الکترون دهی (DN) و اعداد الکترون پذیری (AN) به عنوان مقادیر تجربی برای درجه بندی خواص زوج الکترون دهی و زوج الکترون پذیری حلال، اختیار شده است. مسلماً، مقیاسهای کم و بیش معادلی وجود دارد که می توان آنها را نیز مورد استفاده قرار داد. بدین ترتیب، این مقیاس DN در توافق نزدیک با مثلاً پارامتر B قدرت بازی لوویس است، حال آنکه به جای اعداد الکترون پذیری مقادیر E_T را می توان به کار برد. در هر حال، در مورد حلالهای با ساختار بزرگ باید دقت کرد، زیرا توان شیمیایی کوئوردیناسیون آنها به خواص سو بسترا قویاً وابسته است. شیب و موقعیت خطوط ارتباطی DN و AN در نمودار، مربوط به مشخصه حلالهاست. الکترون دهنده های (الکترون پذیرنده های) غالب، شیب منفی (مثبت) تندی دارند. خطوط تخت بالاتر، حلالهای آفوتر قوی مانند آب و فرمامید را مشخص می کنند که به دلیل ظرفیت عالی آنها در حل کردن نمکها برجسته اند. همان طور که اخیراً معلوم شده است، شیب و موقعیت خطوط، تخمین تقریبی حتی ثابتهای دی-الکترونیک حلال را امکان پذیر می سازد، زیرا این ثابتها را می توان به وسیله ترکیب خطی اعداد الکترون پذیری و اعداد الکترون دهی، مشخص کرد.

دیگر می رسیم که در این مورد، شناساگر دیگر پایدار نیست. تأثیر حلالهای الکترون دهنده بر ساختار الکترونی کمپلکس فلزی تحت بررسی، در پرتو نظریه اوربیتال مولکولی ساده (شکل ۱)،

نمچندان قوی (در غیاب یازیس دهی الکترون قابل توجه) در حلالهایی که قویاً حلال پوش آنیون هستند، تکلیک شوند. چنین وضعی وقتی ایجاد می شود که یون پر کلرات $\text{Cu}(\text{tmen})(\text{acac})\text{ClO}_4$ که در بالا به آن اشاره شد، با یک هالوژنید استخلاف شود.

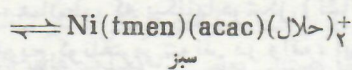
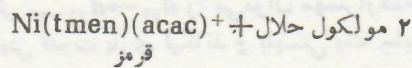
بین همه این کمپلکس ها، کمپلکس $(\text{II})\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{CN})_2$ که در آن Phen برابر ۱، ۱۰ - فنانترولین است؛ ممتاز و علاوه بر آن به آسانی قابل ابتیاع است. عدد موجی ماکسیمم نوار انتقال بار ($t_{2g} \rightarrow \pi^*$) با عدد الکترون پذیری حلال همبستگی عالی دارد (ضمیمه را ببینید). کمپلکس در حلالهای با خواص اسیدی ضعیف (مانند هگزامتیل فسفریک تری آمید، $AN = ۱۱$) آبی است، در اتانول اسیدی تر ($AN = ۳۷$) بنفش مایل به قرمز می شود و بالاخره در فرمیک اسید ($AN = ۸۴$) بدون تجزیه شدن نارنجی می گردد. در فاصله بین این رنگها، با سایه رنگهای قابل تصور دیگر مواجه می شویم.



قابل توجه است که رنگ پذیری حلال پوشی برای ترکیب سه ظرفیتی مربوطه $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2^+$ درست عکس مورد $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$ است: رنگ ترکیب در الکترون پذیرنده های ضعیف (مانند، نیترومتان، $AN = ۲۰$) قرمز است، در الکترون پذیرنده های متوسط مانند آب ($AN = ۵۵$) بنفش مایل به قرمز و در اسیدهای معدنی غلیظ ($AN > ۱۰۰$) آبی تا سبز است. این مشخصه غیر منتظره وقتی قابل درک می شود که به خاطر آوریم: (۱) رنگ آهن (III) با اسپین زوج شده، مانند مورد $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2^+$ ، به دلیل انتقال بار نیست، بلکه بیشتر مربوط به جهشهای $d-d$ ، یعنی $t_{2g} \rightarrow e_g$ است، (۲) یونهای سیانید در هر دو کمپلکس در وضعیت سپس پیوند شده اند، (۳) ترتیب ترازهای d برای $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$ دو ظرفیتی درست همانند کمپلکس سه ظرفیتی به صورت $d_{xy} > d_{yz} > d_{xz} > d_{x^2-y^2}$ است و (۴) حلال پوشی موجب پایین آمدن قدرت میدان لیگاند سیانید می شود که در غیر این صورت در صدر مجموعه طیفهای شیمیایی واقع شده است. با توجه به این نکات، این تغییرات طیفی که در دو جهت مخالف، مشاهده می شود، به آسانی قابل تجسم است (شکل ۲). کوتاه و طویل شدن پیکانهای مخصوص جهشهای مربوطه را در نظر بگیرید: انرژی جهشهای $d-d$ (به ویژه به دلیل پایینتر آمدن تراز $d_{x^2-y^2}$) به علت کاهش قدرت میدان لیگاند که از اختلاف انرژی بین اوربیتالهای t_{2g} و e_g (یعنی $10Dq$) معلوم

می توان آن را آشکار کرد. در هر حال، مزیت $\text{Cu}(\text{acac})_2$ این است که به طور حیرت آوری حتی در سیکلو هگزان بسیار بی اثر، کربن ترا کلرید و در الکترون پذیرنده های خیلی ضعیف مانند استرها، اترها و غیره به خوبی انحلال پذیر است.

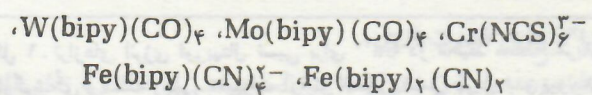
از نظر تاریخی، می توان گفت که مس (II) به عنوان فلز مرکزی با توجه به نقش رنگهای محلولها، انتخاب جالبی است. به استثنای وانادیل استیل استونات نسبتاً غیر حساس، که رنگ آن فقط از فیروزه ای (در بنزن) به سبز (در پی پریدین) تغییر می کند، $\text{Ni}(\text{tmen})(\text{acac})^+$ نیز مورد توجه واقع شده است. در این مورد با تغییر قدرت بازی حلال، رنگ به طور ناگهانی بدون هیچ سایه رنگ واسطه ای از قرمز به سبز تغییر می کند، علت آن وجود دو شکل کمپلکس متمایز، یکی هشت وجهی و دیگری چهار گوشه ای مسطح است،



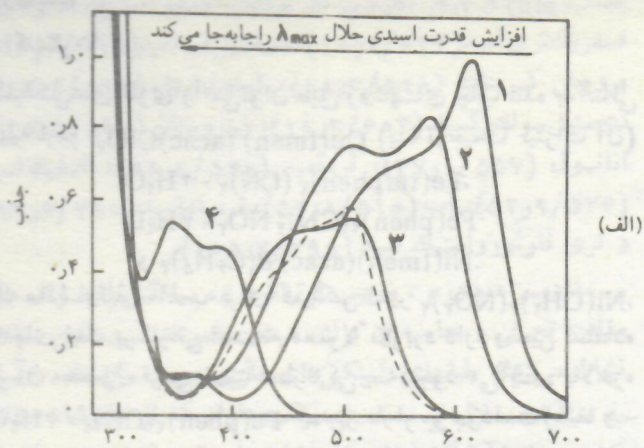
اختلاف رنگ پذیری حلال پوشی بین Ni^{2+} و Cu^{2+} از اختلاف آرایش الکترونی آنها ناشی می شود. همان طور که قبلاً لیف شیتز به درستی متوجه شده، نیکل (II) هشت وجهی، پراسپین و پارامغناطیس است. در حالی که شکل مسطح آن کم اسپین و دیامغناطیس است (تصویر کوچک داخلی در شکل ۱). در نتیجه تغییر آرایش فضایی با کاهش یا افزایش انرژی زوج شدن مشخص، ارتباط پیدامی کند. بدین ترتیب، بر اهمیت انتخاب مناسب یک اتم مرکزی و یک لیگاند کمی لیتی هر دو برای به دست آوردن یک شناساگر رنگی مناسب تأکید می شود. ذکر این نکته ضروری است که نظریه میدان بلور ساده نمی تواند پاسخگوی اختلافهای طیفی بین $\text{Cu}(\text{acac})_2$ و $\text{Cu}(\text{tmen})(\text{acac})^+$ باشد، چون مدل بار نقطه ای بیش از اندازه ساده است. با اختلاف گذاشتن بین لیگاندهای σ و π از طریق ملاحظات اوربیتال مولکولی پیشرفتی حاصل می شود. در مورد لیگاندهای π - پیوندی قوی مانند استیل استونات، توالی مرسوم برای اوربیتالهای d به هم می خورد و انرژی اوربیتالهای دارای خصوصیت π ، یعنی t_{2g} ، بالا می رود. در اثر آن، الکترون حفت نشده در d_{xy} مستقر می شود. در مورد کمپلکس مونواستیل استونات فوق، این اثر هنوز غالب نیست.

شناساگرهای قدرت اسیدی

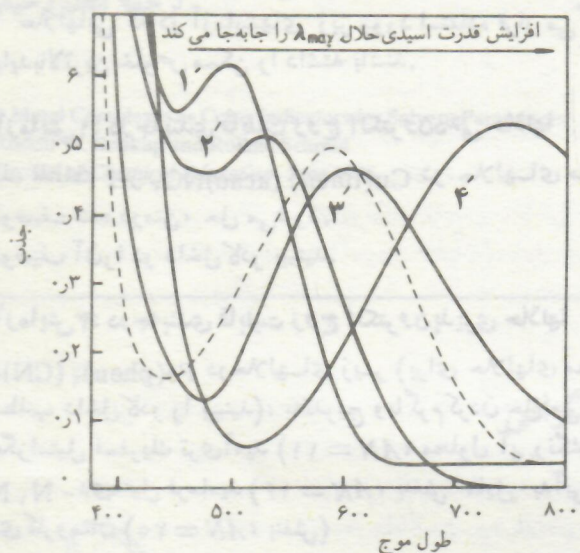
تقریباً یک دوجین کمپلکس فلزی شناخته شده اند که طیفهای آنها تأثیر پذیر از خواص الکترون پذیری حلال است. یک طرح ممتاز، گنجاندن لیگاندی است که یک زوج الکترون تنها با توانایی حلال پوشی الکترون دوستی، فراهم آورد. مثلاً: سیانید، کربن مونو کسید و دریک مورد تیوسیانات؛ مثالهای اختصاصی عبارت اند از:



که در آنها bipy برابر ۲، ۲' - بی پیریدین است. در نمونه ای دیگر، تغییرات رنگ در صورتی رخ می دهد که لیگاندهای دارای پیوند



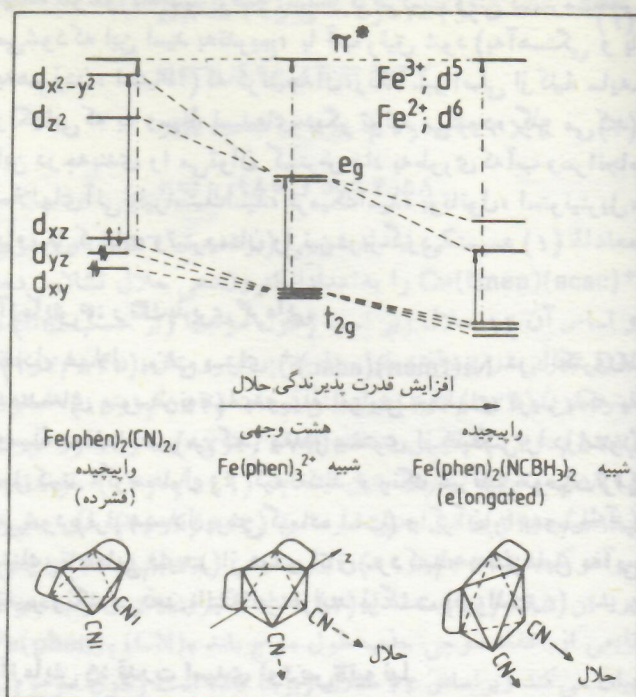
(الف)



(ب)

شکل ۳. طیفهای وابسته به حلال (الف) $\text{Fe(phen)}_2(\text{CN})_2$ و (ب) $\text{Fe(phen)}_2(\text{CN})_2^+$. $[\text{Fe(phen)}_2(\text{CN})_2] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ (الف) و $[\text{Fe(phen)}_2(\text{CN})_2^+] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ (ب). فرماید (۱)، نیترومتان (۲)، هیدروکلریک اسید رقیق (۳) و سولفوریک اسید غلیظ (۴). خط شکسته: $[\text{Fe(phen)}_2(\text{CN})_2^+] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$ در استونیتریل. طول مسیر = 1 cm . (ب) $[\text{Fe(phen)}_2(\text{CN})_2^+] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ در نیترومتان (۱)، فرمیک اسید (۲)، پرکلریک اسید ۷۰ درصد (۳) و سولفوریک اسید غلیظ (۴). خط شکسته: $[\text{Fe(phen)}_2(\text{CN})_2^+] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$ در استونیتریل. طول مسیر = 1 cm .

نصف جذبه‌های مولی کمپلکس‌های تریس فناترولین است. در پایان، پایداری شگفت‌آور $\text{Fe(phen)}_2(\text{CN})_2$ در برابر تبادل لیگاند ارزش یادآوری دارد. در هر حال، انحلال پذیری آن در حلال‌های با خواص کوئوردیناسیون ضعیف، محدود می‌شود. اگر لازم باشد، به جای آن می‌توان از ترکیب استخلاف شده تترامتیل که تا حدودی انحلال پذیرتر است، استفاده کرد. بحث را با توجه به این نکته به پایان می‌بریم که کاتیون $\text{Fe(phen)}_2(\text{CN})_2^+$ به وسیله حلال‌های الکترون دهنده قوی کاهیده می‌شود که در تشخیص بین اثرات اکسایش و کاهش و رنگ پذیری حلال پوشی اشکالهایی را ایجاد می‌کند.



شکل ۲. شمای ساده آرایشهای اوربیتالی دال بر اثرهای متضاد حلال بر طیفهای $\text{Fe(phen)}_2(\text{CN})_2$ و $\text{Fe(phen)}_2(\text{CN})_2^+$. نمودار مطابق مقیاس رسم نشده است و طوری تنظیم شده که π^* ثابت بماند. در نتیجه مرکز ثقل ترازهای d با قدرت میدان لیگاند تغییر می‌کند. شکافتگی اوربیتالیهای d از پرسل و همکاران گرفته شده است. پیکانهای خط پر: جهش الکترونی $d-d$ مربوطه در آهن (III)، پیکانهای خط - نقطه چین جهش انتقال بار در Fe(II) . پایین شکل: تغییرات فضایی ناشی از حلال پوشی.

می‌شود، کم شده است، در حالی که انرژی جهش مربوط به انتقال بار به علت پایین آمدن مرکز ثقل اوربیتالیهای d ، افزایش یافته است. تغییرات در توزیع الکترونها در داخل یک مولکول همواره با تغییرات در شکل هندسی مولکول همراه است. در این مورد، واپیچش مثلثی فشرده، که بایک شکافتگی رومبیک در کمپلکس‌های هشت وجهی حلال نشویده (آهن دو ظرفیتی و سه ظرفیتی هردو) تعدیل شده است، در اثر حمله حلال الکترون پذیرنده تمایل به از بین رفتن دارد. در نتیجه، قدرت بازی σ لیگاند سیانید کاهش می‌یابد، که منجر به طویل شدن پیوند Fe-C می‌شود. (در هر حال میزان افزایش فاصله Fe-C که از کاهش قدرت بازی σ سیانید انتظار می‌رود، ممکن است تقلیل یابد؛ زیرا علاوه بر آن، سیانید، یک اسید π است و حلال پوشیدگی موجب اسیدی‌تر شدن آن می‌شود.) الکترون پذیرنده‌های خیلی قوی، سرانجام توزیع را به تدریجی که در شکل ۲ ترسیم شده است، تجدید می‌کنند. در این میان، زمانی که قدرت میدان لیگاند درست مانند phen می‌شود، انتظار یک هشت وجهی منظم را می‌توان داشت که در آن صورت طیف $\text{Fe(phen)}_2(\text{CN})_2^+$ بایستی مشابه طیف کمپلکس تریس Fe(phen)_3^{3+} باشد. و همین طور، طیف $\text{Fe(phen)}_2(\text{CN})_2$ مشابه Fe(phen)_2^{2+} در واقع، این موضوع اثبات شده و برای آهن دو ظرفیتی و سه ظرفیتی در حلال‌های با اعداد الکترون پذیری حدود ۷۰ و ۱۰۰ به ترتیب مشاهده شده است (شکل ۳). (جذبه‌های مولی، به طور جالب توجهی حدود

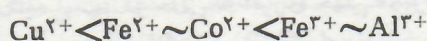
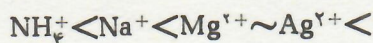
اینکه سولفوریک اسید از همه اسیدها قویتر است وقتی بیشتر مشخص می شود که این اسید به تدریج، با آب رقیق شود (به آهستگی و با به هم زدن، احتیاط!) که در نتیجه آن، رنگ سبز اصلی از کلیه سایه-رنگهایی که به وسیله اسیدهای دیگر تولید می شود، گذر می کند. این درجه بندی را می توان گسترش داد به طوری که آب و سرانجام حلالهای آلی نظیر استیک اسید، فرمیک اسید، بوتانول، استونیتریل، پروپیلن کربنات و نیترومتان را نیز در بر گیرد.

آزمایش ۴: رنگ پذیری گرمایی

تعادل حلال پوشی برای $Ni(tmen)(acac)^+$ در الکترون-دهنده های متوسط نه تنها به وسیله افزایش حلالهای قویتر بلکه به وسیله دمانیز تغییر می کند. مقدار بیشتری از کمپلکس را در استون حل کنید. اگر محلول را گرم کنید، رنگ غیر قابل توصیف قرمز می شود (فرایند حلال پوشی گرماده است) و اگر آن را به وسیله آب خنک، تا دمایی پایینتر از دمای اتاق سرد کنید، به سبزمایل به آبی تغییر رنگ می دهد. البته این فرایند برگشت پذیر است.

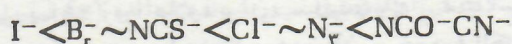
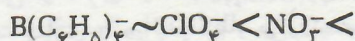
آزمایش ۵: قدرت اسیدی لوویس کاتیونها

محلول مادری از $Fe(phen)_2(CN)_2$ در پروپیلن کربنات (حدود ۲۰ ml) تهیه می شود و به نمونه های متعدد تقسیم می گردد. در اثر انحلال مقادیر تقریباً برابری از پرکلرات کاتیونها زیر، سایه-رنگهای متنوعی ظاهر می شود. کاتیونها عبارتند از آمونیوم، سدیم، منیزیم، نقره، مس (II)، آهن (II) و (III)، کبالت (II) و آلومینیم. (در مورد NH_4^+ و Na^+ تترافنیل برات انتخاب می شود)، ترتیب قدرت اسیدی لوویس زیر را می توان پیشنهاد کرد:



آزمایش ۶: قدرت بازی لوویس آنیونها

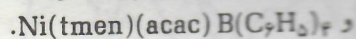
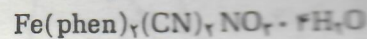
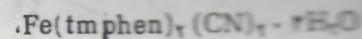
$Cu(tmen)(acac)NO_2$ را در اتانول حل کنید (یا در نیتروبنزن، اگر با بازهای ضعیفتر از EtOH سروکار دارید) و نمکهای متنوع تترا آلکیل آمونیوم، ترجیحاً به دلیل انحلال پذیری تترا بوتیل، را با آن مخلوط کنید. سایه رنگهای پدیدار شده، در تطابق با قدرت پیوند مس و آنیون X^- برای تشکیل $Cu(tmen)(acac)X$ است.



ضمیمه

احتمالاً، بسیاری از خوانندگان مایلند از شناساگرهای رنگی که در این مقاله توصیف شده اند، به عنوان یک روش سریع برای دستیابی به خواص کوئوردیناسیون حلالها، مخلوط حلالها و حل شده هایی که هنوز اندازه گیری نشده اند، استفاده کنند. بدین منظور، تجزیه رگرسیون خطی به وسیله روش کوچکترین مربعات انجام شد که شامل حلالها از هر دو انتهای مقیاسهای حلالی بود و معادلات زیر به دست آمد:

کمپلکس های تری را می توان طبق روشهای چاپ شده به آسانی تشکیل داد (یا ترجیحاً نیترات آن)



یک ماده اولیه مناسب برای کمپلکس اخیر $Ni(OH_2)_6(NO_3)_2$ به جای نمک پرکلراتی است که معمولاً کاربرد دارد و حین استفاده از آن محصول فرعی نسبتاً خطرناکی به وجود می آید. بالاخره از آن محصول فرعی $Fe(phen)_2(CN)_2 \cdot 2H_2O$ که در بازار موجود است (آلفا و-نترون، ۱۲۱۸۹)، ولی با روش همانندی می توان آن را به صورت مشابه استخلاف شده تترامتیلی تهیه کرد.

حلالهایی که در آزمایشهای زیر مورد استفاده قرار می گیرند باید بالاترین خلوص ممکن را داشته باشند.

آزمایش ۱: درجه بندی قابلیت زوج الکترون دهی حلالها

یک قاشق مک پسر $Cu(tmen)(acac)NO_2$ در حلالهای مختلف توصیف شده در متن، حل می شود. توصیف آن را در داخل کادر ببینید.

آزمایش ۲: درجه بندی قابلیت زوج الکترون پذیری حلالها

$Fe(phen)_2(CN)_2$ در حلالهای زیر (برای حلالهای معادل، مطلب داخل کادر را ببینید)، به تدریج و با گرم کردن حل می شود. هگزامتیل فسفریک تری آمید ($AN = ۱۱$ ، محلول آبی رنگ) N, N -دی متیل فرمامید ($AN = ۱۶$ ، بنفش مایل به آبی) دی کلرومتان ($AN = ۲۰$ ، بنفش) اتانول ($AN = ۳۷$ ، بنفش مایل به قرمز) استیک اسید یخی ($AN = ۵۳$ ، قرمز) فرمیک اسید ($AN = ۸۴$ ، نارنجی) تری فلئورواستیک اسید ($AN = ۱۰۵$ ، زرد).

بدین ترتیب با انحلال ساده شناساگرها و قراردادن سایه رنگهای ظاهر شده در محلهاشان مقادیر DN و AN هر دو را برای تعداد زیادی از حلالهای گوناگون می توان ارزیابی کرد. از آن جمله: آب، متانول، اتانول، بوتانول، استالدهید، استون، دی اکسان، تتراهیدروفوران، پروپیلن کربنات، استیک انیدرید، کلروبنزن، برموبنزن، پیریدین، آنیلین، بنزیل متیل آمین، فرمامید، دی متیل فرمامید، نیترومتان، نیتروبنزن، استونیتریل، سولفولان، تری متیل فسفات و هگزامتیل فسفریک تری آمید. (ستاره مشخص می کند که به دلایل انحلال پذیری $Fe(tmphen)_2(CN)_2$ مورد استفاده قرار گرفته است.)

آزمایش ۳: درجه بندی قدرت اسیدی اسیدهای بسیار قوی

با استفاده از $Fe(phen)_2(CN)_2 \cdot NO_2$ ترتیب اسیدهای معدنی غلیظ را به دست می آوریم:



حسب nm) و AN تجربی در پراوتز آمده است: هگزامتیل فسفریک تری آمید (۶۳۴/۱۰۰۶)، دی متیل فرمامید (۱۶۵/۱۶۰۵)، پروپیلن کربنات (۵۹۸/۱۸۳)، استونیتریل (۵۹۷/۱۸۹)، دی متیل سولفو کسید (۶۰۳/۱۹۳)، نیترومتان (۵۹۰/۲۰۵)، اتانول (۵۵۷/۳۷۱)، فرمامید (۵۴۶/۳۹۸)، استیک اسید (۵۳۶/۵۲۹)، آب (۵۱۰/۵۴۸)، فرمیک اسید (۴۱۰/۸۳۶) و تری فلوئورواستیک اسید (۳۹۵/۱۰۵۳).

مقادیر عددی r، ضریب ارتباط و s، میانگین انحراف بین مقادیر تجربی و محاسبه ای برای هر دو مجموعه است. این مقادیر نشان می دهند طیفهای کمپکسهای فلزی مورد ملاحظه، نسبت به تغییرات حلال از حساسیتی برخوردارند که از سایر شاخصهایی که به سختی قابل کنترل اند، کمتر نیست.

ترجمه اعظم رحیمی

• Metal Complexes as Color Indicators for Solvent Parameters
Rudolf W. Soukup and Roland Schmid
Journal of Chemical Education, June 1985

$$DN = 195.5 - 0.0102 \times \bar{v} \quad (1)$$

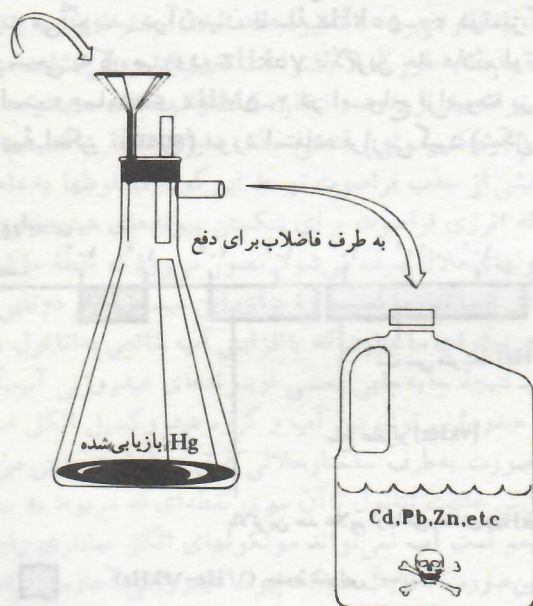
$$r = 0.990 \text{ و } s = 1.37$$

$$AN = -133.8 + 0.00933 \times \bar{v} \quad (2)$$

$$r = 0.980 \text{ و } s = 4.58$$

معادله (۱) همبستگی اعداد موجی (برحسب cm^{-1}) نوار مرئی $\text{Cu}(\text{tmen})(\text{acac})^+$ را به اعداد الکترون دهی حلال نشان می دهد و اساس آن ۱۲ حلال زیر است (طول موجها (بر حسب nm) و DN تجربی در پراوتز قرار دارند): نیترومتان (۲۷۷/۵۳۲)، نیتروبنزن (۴۴/۵۳۳)، پروپیلن کربنات (۱۵۱/۵۵۴)، استون (۱۷۰/۵۷۱)، اتیل استات (۱۷۱/۵۷۷)، تتراهیدرو فوران (۲۰۵/۵۷۹)، تری متیل فسفات (۲۳۵/۵۹۹)، فرمامید (۲۴۵/۵۹۸)، دی متیل فرمامید (۲۶۶/۶۰۳)، دی متیل سولفو کسید (۲۹۸/۶۱۳)، پیریدین (۳۳۱/۶۳۸) و پی-پیریدین (۵۱/۶۹۵). معادله (۲) اعداد الکترون پذیری را به عنوان تابعی از اعداد موجی جذب طول موج بلند $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$ بیان می کند و بر اساس ۱۲ حلال زیر بنا شده است (طول موج (بر

دفع محلول پولاروگرافی



محلولیونهای فلزی سنگین (مانند Cd^{2+} ، Pb^{2+} و Zn^{2+} و Hg) که معمولاً در آزمایشهای پولاروگرافی دانشجویی به کار برده می شوند، سمی هستند. دفع نادرست این محلولها می تواند به ایجاد شرایط خطرناک آزمایشگاهی منجر شود و مشکلات بهداشتی به وجود آورد یا موجب صدمات جدی برای محیط زیست شود و اقدامات قانونی علیه موسسه در گیر صورت گیرد.

جهت مراقبت از دانشجو برای خالی کردن چنین محلولی، Hg دقیقاً محلول، در دستشویی آزمایشگاه، مجموعه دستگاه زیر ساخته شد. این مجموعه در دسر زیادی درست نمی کند که دانشجو از به کار گیری آن خودداری کند.

سریک ارلن صافی بزرگ را بایک درپوش لاستیکی دوسوراخه ببندید. یک قیف در یک سوراخ و یک لوله شیشه ای مجهز به یک لوله تخلیه در سوراخ دیگر فروبرید. به مجرای خروجی ارلن یک لوله لاستیکی وصل کرده و لوله را به داخل یک بطری که در ارتفاع پایینتر است، وارد کنید. سلول پولاروگرافی می تواند به داخل قیف تخلیه شود که در این حال جیوه در ته ظرف به منظور استفاده مجدد جمع آوری می شود و محلول خارج شده به منظور کاربردهای مناسب دیگر یا بیرون ریختن درست، در بطری نگهداری می شود.

ترجمه فرح بشارتیان

• Journal of Chemical Education, March 1988