



POLITECHNIKA RZESZOWSKA
im. Ignacego Łukasiewicza
WYDZIAŁ CHEMICZNY
i Analitycznej



SYNTEZA WYBRANEGO CHLOROKOMPLEKSU KOBALTU

Opracowanie:
inż. Anna Cygan
dr inż. Anna Kuźniar
mgr inż. Elżbieta Nykiel

Kobalt(II) jest kwasem Lewisa o średniej trwałości, który tworzy sole z anionami, a także szereg związków kompleksowych o budowie tetraedrycznej i oktaedrycznej. W połączeniu z określonym ligandem kobalt może występować zarówno w otoczeniu oktaedrycznym, jak i tetraedrycznym, a między indywiduami ustala się stan równowagi dynamicznej: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \leftrightarrow [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Równowaga jest przesunięta zazwyczaj w jedną stronę, w powyższym przypadku w lewo. Występujące jony różnią się barwą, dla sześciokoordynacyjnego kobaltu(II) jest ona różowa, a dla tetraedrycznego niebieska.

Utlenienie kobaltu(II) prowadzi do powstania kobaltu(III). Ligandy N-donorowe, takie jak: amoniak, etylenodiamina, NO_2 czy CN^- zaliczane są do ligandów, które najbardziej zwiększają trwałość termodynamiczną kobaltu(III).

Związki koordynacyjne d^6 -elektronowe kobaltu(III) są to związki posiadające strukturę oktaedryczną, dla których energia stabilizacji pola krystalicznego ma najwyższą z możliwych wartości. Związki kobaltu(III) są inertne, natomiast labilne kompleksy kobaltu(II) wymieniają ligandy szybko.

Wymiana jonowa jest procesem wymiany jonów między roztworem a jonitem. Wymieniacz jonowy (jonit) zanurzony do roztworu elektrolitu pochłania z niego aniony lub kationy. Do roztworu przechodzi równoważna ilość jonów o takim samym ładunku. Wymiana jonowa jest możliwa, ponieważ jonity posiadają grupy jonogenne (grupy funkcyjne), które mogą występować w postaci zjonizowanej albo być zdolne do dysocjacji na jony związane z jonitem [1].

Reakcja wymiany jonów A i B przebiega stechiometrycznie i jest odwracalna, dlatego można zastosować do niej prawo działania mas [2]:



$$K_A^B = \frac{a_{A_r} \cdot a_{B_j}}{a_{A_j} \cdot a_{B_r}}, \quad (2)$$

gdzie:

A_j i B_j – oznaczają jony osadzone na jonicie,

B_r i A_r – oznaczają jony w roztworze,

a – aktywność jonów,

K_A^B – termodynamiczna stała równowagi.

W zastosowaniach analitycznych wygodniej jest operować stężeniami jonów niż aktywnościami, dlatego też wprowadza się stałą K_A^B – współczynnik selektywności jonitu – wyrażoną wzorem (3):

$$K_A^B = \frac{C_{A_r} \cdot C_{B_j}}{C_{A_j} \cdot C_{B_r}}. \quad (3)$$

W opisie procesu pomocny jest także wagowy współczynnik podziału określonych jonów pomiędzy jonitem i roztworem:

$$D_A = \frac{C_{A_j}}{C_{A_r}}, \quad (4)$$

$$D_B = \frac{C_{B_j}}{C_{B_r}}, \quad (5)$$

gdzie:

c_{Aj} , c_{Bj} – oznaczają zawartość jonów A i B liczoną w milirownoważnikach (miliwalach), na gram suchego jonitu,

c_{Ar} , c_{Br} – oznaczają stężenia jonów (w miliwalach na 1 cm³ roztworu) w roztworze pozostającym w równowadze z jonitem.

Współczynnik rozdzielania (α_A^B) określa stosunek wagowych współczynników podziału A i B:

$$\alpha_A^B = \frac{D_B}{D_A} = \frac{c_{Ar} \cdot c_{Bj}}{c_{Aj} \cdot c_{Br}}. \quad (6)$$

Proces wymiany jonowej zachodzi, gdy $D_A \neq D_B$ i $\alpha_A^B \neq 1$, ponieważ rozpatrywane jony mają różne powinowactwo do jonitu. Gdy wymieniane jony mają różne ładunki, wówczas reakcja przebiega według równania (7), współczynnik selektywności można wyrazić zależnością (8), a α_A^B – współczynnik rozdzielania – równaniem (9).



$$K_A^B = \frac{c_{Ar}^n \cdot c_{Bj}^m}{c_{Aj}^n \cdot c_{Br}^m}, \quad (8)$$

$$\alpha_A^B = \frac{D_B^m}{D_A^n}. \quad (9)$$

Klasyfikacja jonitów

Klasyfikacja jonitów może być dokonana ze względu na ich pochodzenie, sposób otrzymania i charakter grup funkcyjnych.

Klasyfikacja jonitów ze względu na pochodzenie i sposób otrzymania [3]:

- **organiczne:**
 - ✓ naturalne- torf, celuloza, węgiel brunatny,
 - ✓ syntetyczne- substancje otrzymane przez kopolimeryzację, polimeryzację lub polikondensację odpowiednich monomerów organicznych, które zawierają grupy funkcyjne zdolne do dysocjacji elektrolitycznej,
- **nieorganiczne:**
 - ✓ naturalne (kationity)- glinokrzemiany typu zeolitów, kaolinitów, bentonitów,
 - ✓ syntetyczne- typowym przedstawicielem jest żelazocyjanek cyrkonu o wzorze sumarycznym: $ZrO(OH)_2 \cdot (ZrO)_2Fe(CN)_6$, zawiera pierwiastki o zdolności tworzenia spolimeryzowanych, łańcuchowych połączeń, gdzie wprowadza się reszty anionowe zdolne do przyłączenia przeciwjonów,

Klasyfikacja jonitów ze względu na charakter grup funkcyjnych [1]:

- **anionity:**
 - ✓ silnie zasadowe - posiadają czwartorzędowe grupy amoniowe ($-NH_3^+$),
 - ✓ słabo zasadowe - posiadają grupy aminowe pierwszo- ($-NH_2$), drugo- ($-NHR$) i trzeciorzędowe ($-NR_2$),
- **kationity:**
 - ✓ silnie kwasowe- posiadają jako grupy czynne grupy sulfonowe ($-SO_3$),
 - ✓ słabo kwasowe- posiadają grupy karboksylowe ($-COOH$) lub rzadziej grupy fenylowe ($-OH$).

Można także wyróżnić jonity amfoteryczne, które zawierają grupy kwasowe i zasadowe, jednak mają one mniejsze zastosowanie niż anionity i kationity.

Zdolność wymienna jonitu [1]

Głównym parametrem charakteryzującym chemiczne właściwości jonitu jest **zdolność wymienna jonitu**. Jest to ilość miligramorównoważników wymienianych przeciwjonów na jednostkę masy lub objętości, wyrażoną w jednostkach: mgR/dm^3 , val/dm^3 lub mval/dm^3 .

Możemy wyróżnić :

- **zdolność wymienną całkowitą Q_o (wymienna właściwa pojemność całkowita)** łączna liczba miligramorównoważników przeciwjonów, które w najkorzystniejszych warunkach mogą być wymieniane przez jednostkę masy lub objętości, czyli liczba milimoli grup jonogennych przypadających na 1 gram suchego jonitu,
- **zdolność wymienną roboczą (wymienna pojemność robocz Q_B)**- liczba miligramorównoważników przeciwjonów, które są wymieniane przez jednostkową ilość jonitu do momentu przebicia złoża jonowymiennego,
- **zdolność wymienna objętościowa Q_V** – liczba milimoli grup jonogennych, które przypadają na 1 ml spęczniałego jonitu w określonych warunkach,
- **zdolność wymienna praktyczna Q_A** – całkowita liczba jonów danego rodzaju wyrażonych w milirównoważnikach lub w milimolach, które pochłonięte są przez 1 g suchego jonitu w określonych warunkach.

Proces wymiany jonowej trwa do **momentu „przebicia złoża”**- chwili osiągnięcia założonego stężenia wymienionego jonu w oczyszczonym roztworze, po którym złożo wyłącza się z pracy i poddaje regeneracji. Podczas prowadzenia wymiany jonowej osiąga się założone stężenie w punkcie nazywanym **punktem przebicia jonitu**.

Pojemność przebicia (robocza) kolumny odpowiada momentowi przebicia kolumny. Jest mniejsza od całkowitej pojemności kolumny, którą osiąga się w chwili, gdy wyciek osiąga stężenie wejściowe. Jest ona bardzo istotna z analitycznego punktu widzenia, ponieważ stanowi granicę ilościowego wychwytywania przez kolumnę jonów z roztworu. Pojemność całkowita jest cechą charakterystyczną jonitu, ponieważ jest to wielkość niezależna od warunków prowadzenia procesu.

Mechanizm procesu rozdzielania można podzielić na dwie grupy:

- rozdzielanie jonów o ładunkach przeciwnych (kationów od anionów) – rozdzielanie polega na przepuszczeniu badanego roztworu przez kolumnę i przemyciu,
- rozdzielanie jonów o ładunkach jednakowych – obojętny roztwór soli przepuszcza się przez kolumnę, zawierający silnie kwasowy kationit, występujący w postaci wodorowej.

Proces wymiany jonowej prowadzi się zwykle metodą dynamiczną i składa się z następujących etapów:

- pęcznienia jonitów,
- wypełniania kolumn jonitami,
- oczyszczania jonitów,
- procesu sorpcji,
- usunięcia zatrzymanych jonów z jonitów,
- etapu regeneracji,
- odmywania jonitów za pomocą wody.

1. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

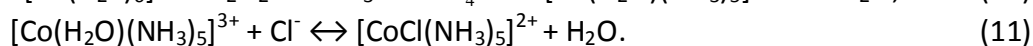
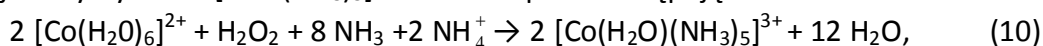
1.1 Odczynniki

- Korzystając ze stężonego HCl o $d = 1,19 \frac{g}{cm^3}$ przygotować roztwór o stężeniu $3 \frac{mol}{dm^3}$.
W tym celu odmierzyć $125,9 \text{ cm}^3$ stężonego roztworu kwasu i rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości 500 cm^3 .
- Korzystając ze stężonego $\text{NH}_{3\text{aq}}$ o $d = 0,91 \frac{g}{cm^3}$ przygotować roztwór o stężeniu $2 \frac{mol}{dm^3}$.
W tym celu odmierzyć $149,7 \text{ cm}^3$ stężonego roztworu amoniaku i rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości 1000 cm^3 .
- Korzystając ze stężonego HNO_3 o $d=1,40 \frac{g}{cm^3}$ przygotować roztwór o stężeniu $6 \frac{mol}{dm^3}$.
W tym celu odmierzyć $41,54 \text{ cm}^3$ stężonego roztworu kwasu i rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości 100 cm^3 .
- Korzystając ze stężonego H_2SO_4 o $d=1,84 \frac{g}{cm^3}$ przygotować roztwór o stężeniu $2,5 \frac{mol}{dm^3}$.
W tym celu odmierzyć $70,15 \text{ cm}^3$ stężonego roztworu kwasu i rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości 500 cm^3 .
- **$0,100 \frac{mol}{dm^3}$ KSCN**
 $9,800 \text{ g}$ KSCN rozpuścić w wodzie, a następnie rozcieńczyć roztwór wodą w kolbie miarowej o pojemności 1 dm^3 .
- **Wskaźnik**
 $2,51 \text{ g}$ $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ rozpuścić w 25 cm^3 wody. Zawartość zlewki ogrzać na łaźni wodnej, a następnie dodać 1 cm^3 $2,5 \frac{mol}{dm^3}$ H_2SO_4 . Roztwór z nad osadu zdekantować i użyć do reakcji.
- NH_4Cl cz.d.a.,
- $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cz.d.a.,
- 30% H_2O_2 cz.d.a.,
- aceton cz.d.a.,
- kationit Dowex 50W x2,
- chloroform cz.,
- 0,1 M AgNO_3 ,
- NaOH cz.d.a.

1.2 Synteza chlorokompleksu kobaltu(III)

Postępując zgodnie z przepisem przedstawionym poniżej można otrzymać jeden z izomerów chlorokompleksu kobaltu(III): $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ lub $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ [8].

Równania reakcji otrzymywania $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ można zapisać następująco:



Synteza przeprowadzić w oparciu o kolejne operacje:

- 1) 12,5645 g chlorku amonu rozetrzeć w moździerzu, a następnie umieścić w parownicze, dodać pod wyciągiem 12,5 cm³ stężonego NH₃ i wymieszać.
- 2) 4,0074 g CoCl₂·6H₂O rozpuścić w 5 cm³ H₂O, dodać do mieszaniny znajdującej się w parownicze i wymieszać.
- 3) Do mieszaniny w parownicze dodać **bardzo powoli**, kroplami 3 cm³ 30% H₂O₂ ciągle mieszając.
- 4) Parowniczkę umieścić pod wyciągiem w łaźni wodnej o temperaturze 90°C, a następnie ogrzewać ją i mieszać od czasu do czasu.
- 5) Po 25 minutach zawartość przechodzi w wilgotną masę (nie można dopuścić do wyschnięcia mieszaniny).
- 6) Do zlewki o pojemności 150 cm³ zawierającej 50 cm³ 3 M HCl, przenieść zawartość parowniczkę, przepłukując ją niewielką ilością wody. Mieszaninę umieścić w łaźni wodnej o temperaturze 60°C i ogrzewać 10 minut.
- 7) Po upływie wyznaczonego czasu zlewkę wyjąć z łaźni wodnej i pozostawić do ostygnięcia, a następnie odsączyć jej zawartość na lejku Büchnera, przemywając osad trzema małymi porcjami lodowatej wody destylowanej (po 5 cm³) i trzema porcjami acetonu (po 5 cm³).
- 8) Osad poddać oczyszczeniu przez rekrytalizację, w tym celu przenieść go do zlewki o pojemności 400 cm³ zawierającej 150 cm³ 2 M NH₃.
- 9) Zlewkę umieścić w łaźni wodnej i ogrzewać w temperaturze nie wyższej niż 50-60°C, ciągle mieszając. Po upływie krótkiego czasu następuje rozpuszczenie osadu i zabarwienie roztworu na kolor czerwony.
- 10) Ciepłą mieszaninę reakcyjną przesączyć na lejku Büchnera.
- 11) Do zlewki o pojemności 600 cm³ przelać roztwór, umieścić w łaźni wodnej, ogrzewając do temperatury 50-60°C, a następnie dodać mieszając, w odstępie 5 minut trzy porcje po 40 cm³ stężonego HCl.
- 12) Roztwór ogrzewać jeszcze przez 15 minut po wprowadzeniu kwasu.
- 13) Zlewkę wyjąć z łaźni wodnej i pozostawić do ostygnięcia w celu wytrącenia czerwonych kryształów, a następnie przykryć ją szkiełkiem zegarkowym i pozostawić pod wyciągiem na okres 7 dni. Po upływie tego czasu zawartość zlewki odsączyć na lejku Büchnera, a osad przemyć trzema małymi porcjami lodowatej wody destylowanej (po 5 cm³) i trzema porcjami acetonu (po 5 cm³).
- 14) Osad przenieść na wcześniej zważone szkiełko zegarkowe (razem z sączkiem) i pozostawić do wyschnięcia. Obliczyć wydajności reakcji w oparciu o reakcje (10) i (11).

1.3 Oznaczanie zawartości jonów chlorkowych

Na wadze analitycznej odważyć 1,0007 g dobrze roztartej soli kompleksowej, a następnie rozpuścić ją w wodzie w kolbie miarowej o pojemności 200 cm³. Ponieważ sól nie rozpuszcza się na zimno, ogrzewać ją na łaźni wodnej, po czym schłodzić do temperatury pokojowej, uzupełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać.

1.3.1. Zawartość jonów chlorkowych w zewnętrznej sferze koordynacyjnej

- 1) Kolumnę chromatograficzną napełnić kationitem Dowex 50Wx2, 100-200 (H₃O⁺), (20 x 0,8 cm).
- 2) Przez kolumnę przepuścić 50 cm³ 4 M HCl z szybkością 1 kropla na 2 sekundy.
- 3) Kolumnę przemywać wodą destylowaną do momentu, aż w wycieku nie obserwuje się jonów chlorkowych (próba z AgNO₃).

- 4) Za pomocą pipety odmierzyć 25 cm³ roztworu soli, po czym wprowadzić do kolumny w taki sposób, aby nie wzburzyć jonitu.
- 5) Kolbę stożkową o pojemności 250 cm³ ustawić pod ujściem kolumny.
- 6) Roztwór soli przepuszczać przez kolumnę z szybkością 1 kropla na 2 sekundy, do momentu aż osiągnie poziom złoża.
- 7) Kolumnę przemywać wodą destylowaną i przeprowadzić próby na obecność jonów chlorkowych w wycieku w taki sam sposób jak to opisano w punkcie 3.
- 8) Następnie chlorki oznaczyć metodą Volharda. W tym celu eluat zakwasić 2,5 cm³ 6 M HNO₃. Następnie dodać 10 cm³ + 5 cm³ (nadmiar) 0,100 M AgNO₃. Do roztworu miareczkowanego wprowadzić 0,5 cm³ chloroformu i dokładnie wymieszać, a następnie miareczkować 0,100 M KSCN wobec Fe(NH₄)(SO₄)₂·12H₂O jako wskaźnika; wystąpienie trwałego, rudego zabarwienia wskazuje na koniec miareczkowania.

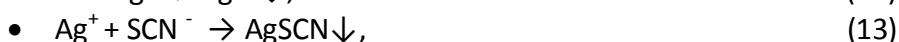
Jonit zregenerować, w tym celu przemyć go 30 cm³ 2,5 M H₂SO₄, aby całkowicie wyeluować kation kompleksowy, po czym przemywać wodą do odczynu obojętnego.

1.3.2. Sumaryczna zawartość jonów chlorkowych

- 1) Do dwóch kolb stożkowych o pojemności 250 cm³ wprowadzić po 25 cm³ roztworu soli kompleksowej oraz 3 pastylki stałego NaOH.
- 2) Zawartość kolb ogrzewać na łaźni wodnej o temperaturze 90°C. Po upływie około 30 minut wytrąca się czarny osad Co₂O₃, a po pewnym czasie roztwór nad osadem staje się bezbarwny.
- 3) Zawartość kolby przesączyć przez sączonek ze spiekem szklanym (G 5) do erlenmayerek o pojemności 250 cm³.
- 4) Osad przemyć wodą destylowaną do momentu uzyskania ujemnej próby na obecność jonów chlorkowych (próba z AgNO₃).
- 5) Przesącz zakwasić 6 M HNO₃ (ok. 2-3 cm³), tak aby pH było silnie kwaśne (pH~1).
- 6) Zawartość chlorków oznaczyć metodą Volharda. W tym celu dodać 15 cm³ + 5 cm³ (nadmiar) 0,100 M AgNO₃. Do roztworu miareczkowanego wprowadzić 0,5 cm³ chloroformu i dokładnie wymieszać, a następnie miareczkować 0,100 M KSCN wobec NH₄Fe(SO₄)₂·12H₂O jako wskaźnika.

2. UWAGI DO OZNACZANIA

2.1 Równania zachodzące podczas oznaczania chlorków metodą Volharda:



2.2 Wyjaśnienie roli dodawanego chloroformu [3]

Tuż przed miareczkowaniem rodankiem dodaje się niewielką ilość chloroformu. Jest to ciecz organiczna, która nie miesza się z wodą. Powoduje ona lepsze zwilżenie osadu niż woda, a także oddzielnie fazy stałej od roztworu wodnego. Dodatek chloroformu uniemożliwia reakcje jonów SCN⁻ z osadem AgCl:



Rodanek srebra jest trudniej rozpuszczalny niż chlorek srebra ($K_{so,AgSCN}=6,8 \cdot 10^{-12}$, $K_{so,AgCl}=1,1 \cdot 10^{-10}$). Nadmiar rodanku w układzie reagowałby z chlorkiem srebra, powodując wyparcie jonu chlorkowego. Spowodowałoby to trudności z dokładnym ustaleniem końca

miareczkowania. Zamiast chloroformu można także użyć: nitrobenzen, tetrachlorek węgla, eter dietylowy.

2.3 Oznaczenie zawartości chlorków (w gramach) [3]

Do obliczeń zastosowano wzór: $x = (V \cdot M - V_1 \cdot M_1) \cdot 35,457$,

gdzie:

V- objętość roztworu AgNO_3 , dm^3

M- molowość roztworu AgNO_3 , mol/dm^3

V_1 - objętość roztworu KSCN, dm^3

M_1 - molowość roztworu KSCN, mol/dm^3

35,457- masa milimola Cl^- , g/mol.

Obliczyć: zawartość jonów chlorkowych w zewnętrznej sferze koordynacyjnej, sumaryczną zawartość jonów chlorkowych. Zawartość jonów w wewnętrznej sferze koordynacyjnej jest równa różnicy między sumaryczną zawartością jonów chlorkowych a zawartością jonów chlorkowych w zewnętrznej sferze koordynacyjnej.

Wyniki oznaczeń przedstawić w tabeli:

| Ilość kompleksu użyta do oznaczenia | Zawartość jonów chlorkowych | | |
|--|-----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| | całkowita | w zewnętrznej sferze koordynacyjnej | w wewnętrznej sferze koordynacyjnej |
| [g] | [g] | [g] | [g] |
| [mmol] | [mmol] | [mmol] | [mmol] |
| Wartości po przeliczeniu na 1 mmol kompleksu | | | |
| | | | |

LITERATURA

- [1] Andrzej Cygański, *Chemiczne metody analizy ilościowej*, WNT, Warszawa 2005.
- [2] Maria Kopacz, *Chemia analityczna: podstawy teoretyczne analizy ilościowej*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, 2009.
- [3] Jerzy Minczewski, Zygmunt Marczenko, *Chemiczne metody analizy ilościowej*, tom 2, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1997.
- [4] Frank J. Welcher, *Analityczne zastosowanie kwasu wersenowego*, WNT, Warszawa.
- [5] Zygmunt Marczenko, *Spektrofotometryczne oznaczanie pierwiastków*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1979.
- [6] Zygmunt Marczenko, *Spektrofotometryczne oznaczanie pierwiastków*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1979.
- [7] Anna Katafis, *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii nieorganicznej*, Wydawnictwo Naukowe, Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 2008.
- [8] Fred Basolo, Ronald C. Johnson, *Chemia koordynacyjna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1968.