

Szervetlen kémiai preparatív gyakorlatok

Dr. Buglyó Péter

Dr. Jakusch Tamás

Szervetlen kémiai preparatív gyakorlatok

Dr. Buglyó Péter
Dr. Jakusch Tamás

Publication date 2013
Szerzői jog © 2013 Debreceni Egyetem

TÁMOP-4.1.2.A/1-11/1 MSc Tananyagfejlesztés

Interdiszciplináris és komplex megközelítésű digitális tananyagfejlesztés a természettudományi képzési terület mesterszakjaihoz

Tartalom

Előszó	iv
1. 1. Bevezetés	1
2. 2. Munkaszabályok és a balesetvédelem alapjai	2
3. 3. Elemek előállítása	4
1. 3.1. Elemek előállítása aluminotermiával	4
2. 3.2. Fémek előállítása hidrogénes redukcióval	5
4. 4. Vízmentes főcsoportbeli és átmenetifém vegyületek előállítása	8
1. 4.1. Vízmentes AlCl_3 és FeCl_3 előállítása	8
2. 4.2. Vízmentes ón(IV)-halogenidek (SnX_4) előállítása	10
3. 4.3. Foszfor(III) halogenidek (PX_3) előállítása	14
4. 4.4. Foszfor-pentaklorid (PCl_5) előállítása	16
5. 4.5. Szilícium-tetraklorid (SiCl_4) és a klórszilánok ($\text{SiH}_n\text{Cl}_{4-n}$) előállítása	18
6. 4.6. (Fél)fém-acetátok előállítása	21
5. 5. Komplexvegyületek előállítása és vizsgálata	25
1. 5.1. A $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_x]\text{Br}_2$ komplex előállítása és összetételének meghatározása	25
2. 5.3. Réz(I)-jodid (CuI) előállítása és vizsgálata	28
3. 5.4. Fém-acetilacetonát ($\text{M}(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_2)_x$) komplexek előállítása és jellemzése	29
4. 5.5. Schiff-bázis ligandumok Ni(II)-komplexei	36
5. 5.6. Egy 2,2': 6',2''-terpiridin komplex: fémion által irányított reaktivitás	41
6. 5.7. A $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ előállítása	45
7. 5.8. Háromértékű fémionok oxalátkomplexeinek ($\text{K}_3[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ $\text{M} = \text{Al}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cr}$) előállítása	47
8. 5.9. Kálium- μ -dihidroxo-tetraoxalato-dikobaltát(III) trihidrát $\text{K}_4[\text{Co}_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ előállítása	49
9. 5.10. Triammino-trinitro-kobalt(III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ előállítása és vizsgálata	51
6. 6. Elemorganikus vegyületek előállítása és vizsgálata	54
1. 6.1. A trifenil-foszfán és néhány átmenetifém-foszfán komplex előállítása és vizsgálata ..	54
2. 6.2. Tetraetil-ón ($(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$) és dietil-ón-diklorid ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$) előállítása	58
3. 6.3. Di- és tribenzil-ón(IV)-diklorid, $((\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{SnCl}_2)$ és $((\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{SnCl})$ előállítása ..	61
4. 6.4. π -donor arén ligandumok komplexei	63
5. 6.5. A $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ előállítása	66
6. 6.6. $[\text{Mo}(\text{h}^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ előállítása és vizsgálata	69
7. 7. Bioszervetlen kémiai modellvegyületek előállítása és vizsgálata	72
1. 7.1. A cisz- és transz-bisz-glicinátó-réz(II)-monohidrát, $[\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{NH}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ előállítása ..	72
2. 7.2. Kobalt-szén kötés a kémiában és a biológiában	73
3. 7.3. $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{diglim}$ és $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMF})_2]$ előállítása és vizsgálata	76
8. 8. Irodalomjegyzék	80

Előszó

A jelen digitális tananyag a TÁMOP-4.1.2.A/1-11/1-2011-0025 számú, "Interdiszciplináris és komplex megközelítésű digitális tananyagfejlesztés a természettudományi képzési terület mesterszakjaihoz" című projekt részeként készült el.

A projekt általános célja a XXI. század igényeinek megfelelő természettudományos felsőoktatás alapjainak a megteremtése. A projekt konkrét célja a természettudományi mesterképzés kompetenciaalapú és módszertani megújítása, mely folyamatosan képes kezelni a társadalmi-gazdasági változásokat, a legújabb tudományos eredményeket, és az info-kommunikációs technológia (IKT) eszköztárát használja.



SZÉCHENYI TERV



MAGYARORSZÁG MEGÚJUL

1. fejezet - 1. Bevezetés

Az egyetemi kémiaoktatás egyik fontos területe a különböző anyagok előállításának, és tisztításának az elsajátítása valamint a preparált vegyületek összetételének, szerkezetének a meghatározása különböző klasszikus térfogatos analitikai és műszeres szerkezetvizsgáló módszerekkel.

A TÁMOP-4.1.2.A/1-11/1-2011-0025 „Interdiszciplináris és komplex megközelítésű digitális tananyagfejlesztés a természettudományi képzési terület mesterszakjaihoz” pályázata segítségével létrejött elektronikus tankönyv azoknak a kurzusoknak az oktatási segédanyagaira alapozva készült, amelyek a Debreceni Egyetemen és a Szegedi Tudományegyetemen a vegyész mesterképzésben jelenleg is használatosak. A szerzők célja az volt, hogy a fenti vegyész MSc szakos hallgatók mellett a már végzett vegyészek, vagy a témában dolgozó más szakemberek számára is segítségül szolgáljon a jegyzet szervesen és elemorganikus kémiai preparatív problémák megoldásában.

A jegyzetbe a szerzők olyan, a szervesen és az elemorganikus kémia tárgykörébe tartozó anyagok előállítását válogatták be a bőséges kémiai irodalomból, amelyek változatos feladatokat tartalmazó gyakorlatok összeállítását teszik lehetővé a felhasználó intézmények számára. Fontos szempontnak tartottuk azt, hogy az egyszerű, kis költséggel és egyszerű berendezésben előállítható anyagoktól kiindulva egészen az inert atmoszférát és bonyolultabb felszerelést igénylő, az elmélyült munkavégzésre épülő, „haladó” feladatokig terjedően kerüljenek receptek a jegyzetbe.

A preparatív feladatokat öt témakör köré csoportosítottuk. Néhány elem/fém előállítása után elsősorban a *p* mező elemei vízmentes halogenidjeinek előállítási lehetőségeiből válogattunk. Ezt különböző komplexvegyületek szintézismódszerei követik, majd a hatodik fejezetben elem- és fémorganikus vegyületekkel kapcsolatos feladatok kerülnek tárgyalásra. Az utolsó részben bioszervesen kémiai vonatkozású komplexek szintézisének lehetőségeit találja az olvasó.

Minden feladathoz egy elméleti bevezetés tartozik, amelyet az adott vegyület előállításának a leírása követ. Az adott anyaggal kapcsolatos speciális balesetvédelmi tudnivalókat külön is összefoglaltuk. Az adott feladatot ellenőrző kérdések egészítik ki, amelyek a témakör elméletének elsajátításához járulhatnak hozzá, továbbá az előállított anyag klasszikus térfogatos analíziséhez vagy műszeres analitikai kémiai vizsgálatához foglalkoznak meg feladatokkal és kérdésekkel. A szerkezetvizsgáló módszerek rohamos terjedésével a szervesen vegyületek analízise is jelentősen megváltozott az elmúlt évtizedekben. Mivel ilyen vonatkozásban nem jelent meg szervesen kémiai preparatív tankönyv magyar nyelven, fontosnak ítéltük, hogy a különböző szervesen, komplex- vagy elemorganikus vegyületek szerkezetvizsgálatával összefüggésben azok NMR, IR és MS spektrumának az elemzésével is kiegészíthessék ismereteiket a jegyzetet felhasználó hallgatók.

A szerzők ezúton is köszönetet mondanak Kaizer József egyetemi tanárnak (Pannon Egyetem) a tananyag lelkiismeretes lektorálásáért, valamint értékes észrevételeiért és jobbító szándékú megjegyzéseiért, amelyekkel a szerzők munkáját segítette.

Debrecen – Szeged, 2013. április

szerzők

2. fejezet - 2. Munkaszabályok és a balesetvédelem alapjai

A kémiai laboratóriumban végzett munka számos veszélyt rejt magában. Ahhoz, hogy balesetmentesen hajtsuk végre a kísérleti munkát igen fontos ezen veszélyforrások ismerete. Az egyik legfontosabb szempont, hogy a gyakorlatokra felkészülten érkezzünk. Ez azt jelenti, hogy előzetesen a gyakorlat megkezdése előtt, részletesen tekintsük át és gondoljuk végig az elvégzendő feladatokat, a végrehajtandó reakciók veszélyforrásait, a felhasználni kívánt vegyszerek esetleges egészségkárosító hatásait valamint azt, hogy mit tennénk egy esetleges baleset bekövetkezésekor. A kísérletek kapcsán részletesen ismertetjük az adott feladathoz tartozó speciális balesetvédelmi tudnivalókat. Bármilyen balesetet azonnal jelentsünk a laborvezetőnek és késedelem nélkül nyújtunk segítséget az arra rászorulóknak.

A balesetveszély csökkentése és az esetlegesen mégis bekövetkező balesetek káros következményeinek mérséklése szempontjából alapvető jelentőségű az egyéni védőfelszerelések (pamutköpeny, védőszemüveg, gumikesztyű, egyes esetekben védőálarc) és a laboratóriumban rendszeresített védőfelszerelések (elszívófülke, védőfal stb.) használata. A gyakorlat megkezdése előtt ismerjük meg a tűzoltásra alkalmas eszközök (homok, zuhany, poroltó készülék, tűzjelző stb.) laboratóriumi helyét is.

A kémiai laboratóriumban a megfelelően kis mennyiségű anyagokkal való tiszta munkavégzésre törekszünk. Ily módon nemcsak a kísérletes tantárgyak jelentős anyagköltségét, de a feladatok során képződő veszélyes hulladék mennyiségét is csökkenthetjük. A gyakorlat során elszóródó vagy kifolyt vegyszert a laborasztalról vagy a fülke alatt azonnal fel kell takarítani, hiszen például a fülkét utánunk használó már nem fogja tudni, hogy mi az adott szennyeződés és ez súlyos baleset forrása is lehet. A gumikesztyű használata sem azt jelenti, hogy mivel védve vagyunk, nem szükséges a fenti szabályok betartása. Szennyezett kesztyűt viselve ne írjunk a jegyzőkönyvünkbe és ne fogdossuk össze az egyéb használati tárgyainkat sem.

A laboratóriumban nem megengedett az étkezés és ivás, a dohányzás, a mobiltelefon és más elektronikai eszközök használata, amelyek elvonhatják a figyelmet a munkától. Minden vegyszert tekintsünk mérgezőnek és kezeljük megfelelő elővigyázattal. A laboratóriumból való távozás előtt mossunk alaposan kezét. Minden vegyszerhez a forgalmazója ún. biztonsági adatlapot (MSDS) is köteles csatolni, amely a vegyszerre vonatkozó valamennyi ismert egészségügyi, tűzveszélyességi és reaktivitási információt tartalmaz.

A laboratóriumi veszélyforrások közül célszerű kiemelni a mechanikai és égési sérüléseket, az elektromos berendezések miatti veszélyforrásokat valamint a vegyszerek mérgező hatásait.

A legtöbb mechanikai sérülés az üvegeszközök eltörése illetve nem ép eszközök használata miatt történik. Emiatt csak hibátlan, törést, (csillag)repedést nem tartalmazó üvegeszközzel dolgozunk. A nyílt lánggal közvetlenül melegíthető üvegeszközöket is fokozatosan és egyenletesen melegítjük, hűtésnél kerüljük a hirtelen hőmérséklet csökkenést. Sérülés esetén a seb környékét fertőtlenítsük, a sebet kötözzük be, szükség esetén forduljunk orvoshoz.

Égési sérüléseket forró tárgyak megfogásával szerezhetünk a leggyakrabban. A laboratóriumi melegítő berendezéseket megfelelő óvatossággal használjuk, zárjuk el illetve kapcsoljuk ki őket használat után és hívjuk fel az égésveszélyre a környezetünkben dolgozók figyelmét. Égési sérülést hosszas folyóvízes hűtéssel enyhíthetünk, súlyosabb esetben forduljunk orvoshoz.

Laboratóriumi tűz esetén a legfontosabb a sérültnek való segítségnyújtás és a kármentés. Haladéktalanul kísérreljük meg a tűz megszüntetését annak levegőtől való elzárásával (pl. edény befedése, égő ruházat vagy haj saját köpenyünkkel, tűzoltó zuhannyal vagy más módon való oltása) és vigyünk távolabb a tűztől minden éghető anyagot. Vízrel reakcióba lépő anyagok (alkálifémek, fémhidridek, egyes fémorganikus vegyületek, tömény kénsav), a víznél kisebb sűrűségű anyagok (pl. dietiléter, szén-diszulfid, aceton, etanol, benzin stb.) tűzésnek oltására, de olajfürdő vagy elektromos berendezések égésekor sem szabad vizet használni. Univerzálisan használható a szén-dioxidos töltetű tűzoltó készülék.

A kellemetlen szagú, mérgező gázokkal vagy illékony anyagokkal jól szellőző elszívófülkében dolgozunk, a kísérletek végén, mosogatás előtt a fülke alatt öblítsük ki a szédszedett készüléket. Bármilyen oldat, egyéb folyadék vagy szilárd halmazállapotú vegyszer bőrünkre kerülésekor az haladéktalanul távolítsuk el. Savak vagy lúgok bőrre kerülése esetén gyors és bőséges vizes lemosás ajánlott és szükség szerinti semlegesítés (híg

nátrium-hidrogénkarbonát oldattal sav- illetve híg ecetsav oldattal lúgsérülés esetén). Ha szembe sav- vagy lúgoldat kerül, akkor azt azonnal, 10-15 perces bővizetes mosással távolítsuk el a rendelkezésre álló szemöblögető segítségével és enyhének tűnő sérülés esetén is feltétlenül keressünk fel egy szemorvost. Szembe közömbösítő oldatot nem szabad juttatni. Szilárd anyagok kimérésekor ügyeljünk arra, hogy ne lélegezzük be a szálló porukat; számos anyag ilyen formában is karcinogén lehet.

Elektromos berendezéseket csak megfelelően karbantartott állapotban a kezelési útmutató szerint használjunk. Áramütés esetén azonnal áramtalanítsunk és a sérültet vigyünk friss levegőre az orvos megérkezéséig.

3. fejezet - 3. Elemek előállítása

1. 3.1. Elemek előállítása aluminotermiával

A fémelőállítási módszerek jelentős részét azok a redukációs eljárások jelentik, amelyek során pozitív oxidációs állapotú fémvegyületből indulunk ki. Bizonyos esetekben (hard sajátságú fém) az oxid kitüntetett termodinamikai stabilitású, így redukciója a szokásos redukálószerrel csak nehezen megvalósítható meg vagy nem eredményez tiszta terméket (pl. karbidképződés szén redukcióval). Ilyen fémoxidok redukációjára az ún. fémtermiás módszerek használhatók, amelyek során a fémoxidot olyan fémrel visszük reakcióba, amelynek ugyancsak kitüntetett az affinitása az oxigénhez. Az alkalmazott redukálószerrel függően alumino- (Al), magnezio- (Mg) vagy kalciotermiáról (Ca) is beszélhetünk. A fémtermiás reakciók erősen exoterm folyamatok, így azok fenntartását maga a reakcióhő biztosítja. A reakció beindításához valamilyen gyújtókeverék szükséges, míg a termék vagy fémgömböcskék (regulus) vagy ritkábban, porszerű formában képződik. Redukálószerként leggyakrabban alumíniumot alkalmaznak (aluminotermia), a nyert fémeket (pl. króm, mangán, molibdén) vagy félfémet (szilícium, bór) mechanikus és kémiai kezeléssel választják el az alumínium-oxidtól és más melléktermékektől.

Az alábbi eljárásokkal fényes fényű, szürke színű, alumíniummal szennyezett Si (fényes apró "lapkák" formájában), B (apró kristályok) és Mn (néhány "golyó") állítható elő.

Speciális balesetvédelmi tudnivalók

Az összes műveletet megfelelően működő elszívófülke alatt kell végezni! A magnézium-szalag meggyújtásakor védő-szemüveg használata kötelező! A reakció intenzív hő és fényjelenséggel jár, csak a gyakorlatvezető jelenlétében indítható el! Célszerű a Mg szalag meggyújtása után néhány méterre eltávolodni a vegyifülkétől. A gyújtókeverék dörzsölésre és ütésre is robbanhat! Elkészítése csak a gyakorlatvezető megbízásából történhet! A komponensek porítását külön-külön, összekeverésüket pedig nagyon óvatosan (pl. madártollal) végezzük. A termékek tisztítása (Si/B) során veszélyes mérgező gáz kén-hidrogén szabadul fel! A Mn előállításánál az adagolást azbesztkesztyű és védőszemüveg viselete mellett végezzük!

Kísérleti rész

Si előállítása

90,0 g (1,50 mol) SiO_2 -ot, 100,0 g (3,71 mol) Al-darát (az Al-por nem vált be) és 120,0 g (3,74 mol) kénvirágot összekeverünk egy nagy porcelántálban, és egy agyagból készült virágcserepbe helyezzük, melynek (az alsó nyílását egy cserépdarabbal zárjuk le). A virágcserepet egy nagyobb méretű, félig homokkal töltött edénybe (pl. bádögödörbe) helyezzük. A gyújtókeverékből (ld. alább) kb. 1,0 g-ot a keverékbe készített kis lyukba - amely geometriailag kb. a keverék közepéig nyúlik - teszünk, és egy 10-15 cm hosszú Mg-szalagot szúrunk bele, majd befedjük a keverékkel. A Mg-szalagot gázlánggal meggyújtjuk.

A gyújtókeveréket a következőképpen készíthetjük: 1,0 g Al-por, 4,0 g bárium-peroxid (BaO_2), és 0,7 g kálium-klorát (KClO_3). A komponensek porítását külön-külön, összekeverésüket pedig nagyon óvatosan inkább valamilyen puha eszközzel (ecset) semmint fém spatulával végezzük.

A reakció lejártszódása után a tégelyt összetörjük, a durván elporított terméket vízbe tesszük, a reakció során képződő alumínium-szulfidból (Al_2S_3) ekkor kénhidrogén (H_2S) keletkezik. A vízzel mosott salakból a dekantálás után a Si „regulusait” kézzel kiválogatjuk, majd többször megismételt tömény sósavas kezelésnek vetjük alá, amíg az Al szennyezés teljesen ki nem oldódik a termékből. A több napig tartó tömény sósavas kezelést hidrogén-fluoridos tisztítás (digerálás) követheti, amelyet platinatégelyben vagy teflonedényben végezhetünk el. A kb. egy órás digerálást követően a terméket többször vízzel kimossuk és szárítószekrényben 100 °C-on megszáritjuk.

A kiindulási mennyiség csökkentése esetén a reakció részlegesen vagy egyáltalán nem játszódik le!

Bór előállítása

50,0 g (0,72 mol) vízmentes B_2O_3 -ból, 75,0 g (2,34 mol) kénvirágból és 100,0 g (3,71 mol) Al-darából keveréket készítünk. A reakciót és a termék tisztítását a szilícium aluminotermiás előállításánál leírtak szerint végezhetjük el.

Mn előállítása

A mangán-dioxid (barnakő), MnO_2 és az Al között a reakció robbanásszerű, ezért a mangán aluminotermiás előállítására a kevesebb oxigént tartalmazó Mn(II,III)oxidot (Mn_3O_4) használunk, amelyet finoman elporított mangán-dioxidnak 800-900 °C-on történő hevítésével is előállíthatunk. 450,0 g (1,97 mol) Mn_3O_4 -ból és 150,0 g (5,56 mol) Al-darából keveréket készítünk. Ennek kb. egytized részét gyújtókeverékkel begyújtjuk, majd a többi kisebb részletekben, de lehetőleg gyorsan hozzáadjuk. Lehűlés után az agyagtégelyt összetörjük és a mangángolyókat a salakból kézzel kiválogatjuk. A kiindulási mennyiség csökkentése esetén a kitermelés rohamosan romlik.

Ellenőrző kérdések

- Írja fel az előállítások során lejátszódó fő reakciók egyenleteit! Adjon meg egy-egy lehetséges egyenletet a gyújtókeverék komponenseinek reakcióira is!
- Soroljon fel olyan elemeket/fémeket, amelyeket az Ellingham diagram alapján már nem lehet hidrogénnel, vagy már nem célszerű előállítani szén redukcióval (mert például ez esetben legalább 1500 °C hőmérséklet lenne szükséges), de előállításuk alumino- (Al), magnezio- (Mg) vagy kalciotermiával lehetséges!
- Hasonlítsa össze az aluminotermiás eljárást a szén és hidrogén redukcióval a reakció szabályozhatósága és a keletkezett termék szennyezettsége szempontjából!
- Számítsa ki – feltételezve, hogy az előállítás során minden reakció teljes mértékben lejátszódik, csak az előállítani kívánt fém valamint Al_2O_3 , és Al_2S_3 keletkezik – hogy mely reaktáns és mekkora feleslegben volt az adott előállításnál! Eltér-e az alkalmazott Si/S és a B/S molarány? Mi lehet utóbbi oka?
- Ismertesse, hogy milyen balesetvédelmi problémákra kell odafigyelnie a gyakorlat végrehajtása során!
- Mi a szerepe a rendszerhez adott kénnek, a gyújtókeveréknek, és mi a szerepe a gyújtókeverékben található különböző anyagoknak? Mi lehet annak az oka, hogy ezeket a reakciókat a manapság már talán szokatlanul nagy mennyiségekkel lehet csak végrehajtani, egyébként jelentősen csökken a kitermelés?
- A mangán előállításánál kapott terméket analízáljuk. 10,05 g-ját kénsavban melegen kvantitatíve oldjuk, majd a kapott víztiszta oldatot 250,00 cm³-re hígítjuk. A törzsoldat 25,00 cm³-éhez annyi NaOH-ot adunk, hogy a pH 13,0 legyen. A csapadékos oldatot kvantitatíve szűrjük, majd újra átsavanyítjuk pH 2-re. 20 cm³ 0,1012 M EDTA oldatot adunk hozzá, a pH-t 6,0-ra állítjuk be és 0,04975 M $ZnSO_4$ mérőoldattal titráljuk. A fogyások átlaga 8,75 cm³, mi lehetett a termék összetétele?
- Milyen mikroanalitikai eljárást javasolna a termékek összetételének meghatározására, és hogyan tárná fel ehhez a mintákat?

2. 3.2. Fémek előállítása hidrogénes redukcióval

Mivel a fémek legtöbbje (az aranyat és néhány platinafémét leszámítva) elektropozitív formában fordul elő a természetben, ezért előállításuk során redukációs lépésre mindenképp szükség van. A megfelelő redukálószer kiválasztása nagymértékben függhet az elérni kívánt céltól: nagyipari mennyiségű előállításakor a folyamat költségétényezői – többek között például a redukálószer ára – jelentősen befolyásolhatják a választást. A két legfontosabb ipari fém, a vas és az alumínium gyártása során a szén a kémiai redukálószer, még akkor is, ha utóbbi esetben a redoxireakciót elektrokémiai úton visszük véghez. A szén természetesen számos más fém előállítása esetében is használatos.

Kisebbségi mennyiségben való elemelőállítási igényeket kielégítő, de például speciális tisztasági követelményeknek nem megfelelő előállítási módszerre az előző fejezetben is láthattunk példát (Si/Al), de azt is tapasztalhattuk, hogy a „redukálószer” hasonlóan a szénhez, itt is gyakran elszennyezi a terméket.

Pozitív (esetleg enyhén negatív) standard elektródpotenciálú fémek azonban hidrogénnel is redukálhatóak, és itt sem a reaktáns feleslege, sem a redukálószer oxidált formája nem szennyezi a terméket.

A hidrogénes redukciót sokszor a feltétlenül szükségesnél nagyobb hőmérsékleten hajtjuk végre. Ennek az oka, hogy a tömbfázisból eltávolított fématomok után kisebb hőmérsékleten túlságosan nagy felület, illetve kristályrács hibák maradnak hátra, ami miatt levegővel érintkezve a fém azonnal meggyulladhat (pirofórosság). Nagyobb hőmérsékleten a redukált fém szerkezete átalakul, átkristályosodik, megszűnik a nagy felület és csökken a kristályrács hibák száma. Pirofóros viselkedést mutatnak még a Raney-fémek, a kis hőmérsékleten (kb. 450 °C-on) redukált Co-, Ni- és Fe-alapú hidrogénező és szintézis katalizátorok is.

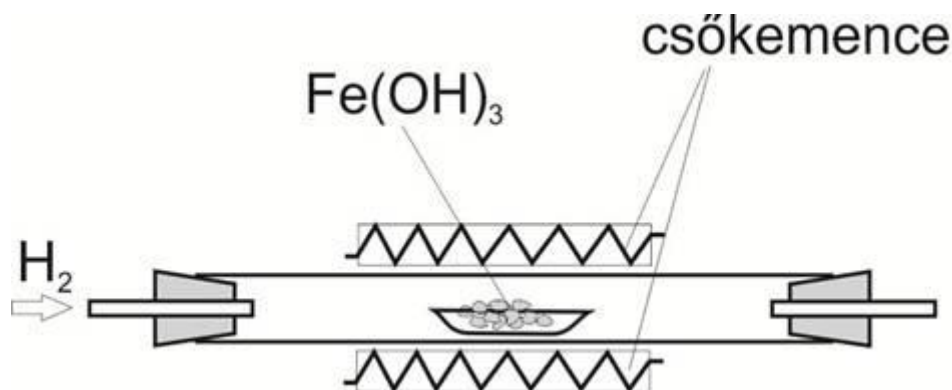
A szén redukcióval ellentétben a hidrogénes redukciót termokémiai szempontból nem célszerű önfenntartó módon kivitelezni, a külső fűtési igényt csőkemence segítségével oldhatjuk meg. A képződő termék általában porszerű, a vas esetében jól mágnesezhető.

Speciális balesetvédelmi tudnivalók

A redukcióhoz használt hidrogén a levegővel robbanó elegyet alkot! A csőkemencét bekapcsolni csak azután szabad, miután legalább 10 percen keresztül öblítettük H_2 -gázzal a berendezést és negatív durranógázpróbát végeztünk.

A berendezés szétszedése során a hidrogén és oxigén együttes jelenléte robbanáshoz vezethet, ha az a forró kemencétől vagy az esetlegesen keletkezett pirofóros terméktől begyullad. Célszerű ezért még lehűtés előtt a rendszert N_2 -gázzal átmosni.

Vas előállítása



Az elemi vas előállítására legjobban a frissen készített vas(III)-hidroxid, $Fe(OH)_3$, alkalmazható, amit tetszőleges Fe(III)-só (általában nitrát) oldatából koncentrált ammóniával választathunk le. A csapadékot szűrjük, és 65 °C-on néhány órán keresztül szárítjuk. A kiszáradt anyag 3,0 g-ját dörzsmozsárban elporítjuk és vékony Pt-fóliával bevont porcelán tégelybe helyezük. A tégelyt fűthető, lehetőleg kvarccsőbe tesszük, és a csövön oxigénmentes H_2 -gázt vezetünk keresztül. Vigyázzunk a gáz áramlási sebességével, mivel ha az túlságosan nagy (főleg amikor a reakció ténylegesen lejártszódik) könnyen kifújhatja az anyagot a porcelántégelyből. Ha a redukciót 550 °C alatt végeznénk el, pirofóros (a szabad levegő oxigénjével szobahőmérsékleten is azonnal izzani kezdő, rendkívül reakcióképes) terméket kapnánk. A szokásos eljárás szerint a hőmérsékletet 400°C-ról 700°C-ra emeljük, a felfűtési folyamatnak 5,0 g Fe_2O_3 -mal ekvivalens mennyiségű kiindulási anyag alkalmazása esetén 10 percig kell tartania. Ezt követően 20 percig a hőmérsékletet 700 °C-on tartjuk, ezalatt a vízképződés teljesen befejeződik. Kevésbé reakcióképes kiindulási anyagokat alkalmazva (pl. vas(III)-oxid, Fe_2O_3 vagy magnetit, Fe_3O_4) a reakció teljessé tételéhez szükség lehet jelentősen magasabb hőmérsékletre (1050 – 1100 °C-ig), és ekkor a redukció ideje is jóval hosszabb (60 óra vagy több). A terméket folyamatosan hűlő H_2 -áramban hűtjük le. Fontos, hogy a H_2 gáz oxigéntartalmát minimális értéken tartsuk, ez határozza meg a végtermék vasoxid-tartalmát.

Kobalt előállítása

Elemi Co, kobalt-oxidok (CoO , Co_2O_3) vagy 120 °C-on szárított kobalt-oxalát, $Co(COO)_2$ hidrogénes redukciójával, a Fe előállításánál ismertetett módszerrel állítható elő.

Ellenőrző kérdések

1. Írja fel az előállítások során lejátszódó fő reakciók egyenleteit és ismertesse, milyen balesetvédelmi problémákra kell odafigyelnie a gyakorlat végrehajtása során!

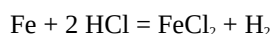
2. Mi az oka annak, hogy a kényelmesen, jól szabályozható módon végrehajtható és tiszta terméket szolgáltató hidrogénnel történő redukción az ipar nem, vagy csak ritkán használja fémek nagy mennyiségben történő előállítására? Soroljon fel alternatív lehetőségeket fémek/elemek előállítására, adja meg melyiket mikor célszerű alkalmazni és milyen szennyeződések tartalmazhat az egyes esetekben a termék!
3. Pirofóros vas előállítása a feladata, hogyan vitelezné ki ezt a gyakorlatban, és hogyan tudná legegyszerűbben tárolni a terméket? Soroljon fel olyan, a levegőn azonnal meggyulladó közönséges anyagokat, amelyeket hasonló módon tárolna!
4. Egy hallgató a gyakorlat során 3,20 g „vas(III)-hidroxid”-dal hajtotta végre a redukción, a reakció kivitelezése során 1,73 g termékhez jutott. Számolja ki a termelési százalékot, és értelmezze a kapott eredményt! Milyen, a kiindulási vas(III)-hidroxidban illetve a termék vasban levő szennyeződés feltételezésével értelmezhető az eredmény? Számítsa ki mindkét esetben a tömegszázalékos összetételeket!
5. A vas előállításakor kapott termék mennyiségi analíziséhez készítünk tervet. A mintát savban kívánjuk oldani, majd törzsoldatot készítve belőle $\sim 0,05 \text{ mol/dm}^3$ KMnO_4 oldattal szeretnénk titrálni. $100,00 \text{ cm}^3$ -es mérőlombik $10,00 \text{ cm}^3$ -es pipetta és $25,00 \text{ cm}^3$ -es büretta áll rendelkezésünkre. Hány g terméket és milyen savban oldana fel?
6. A kobalt előállításánál kapott terméket analizáljuk. $1,0500 \text{ g}$ -ját salétromsavban melegen kvantitatíve oldjuk, majd a kapott víztiszta oldatot $250,00 \text{ cm}^3$ -re hígítjuk. A törzsoldat $10,00 \text{ cm}^3$ -éhez annyi hexametilén-tetramint adunk, hogy a pH 6,0 legyen, majd $0,1052 \text{ mol/dm}^3$ -es EDTA oldattal PAN indikátor mellett titráljuk meg. A fogyás $6,77 \text{ cm}^3$. Mire tud ebből az eredményből következtetni a termék tisztaságára vonatkozólag?
7. Milyen mikroanalitikai eljárást javasolna a termékek esetleges oxigéntartalmának meghatározására?

4. fejezet - 4. Vízmentes főcsoportbeli és átmenetifém vegyületek előállítása

1. 4.1. Vízmentes AlCl_3 és FeCl_3 előállítása

A vízmentes fém-halogenidek egyéb fémvegyületek (fémorganikus); katalizátorok stb. fontos kiindulási anyagai a kémiai laboratóriumban és az iparban is. Előállításuk igen sokféle módszerrel történhet, melyek közül kiemelhető az elemi szintézis (fém + halogén reakciója), fémek reakciója hidrogén-halogenidekkel (elsősorban HCl , vagy HF) illetve halogénezőszerekkel (pl. ICl , COCl_2 , SbCl_5 stb.), oxidok reakciója halogénezőszerekkel (halogének, $\text{C} + \text{Cl}_2$, SOCl_2 , CCl_4 stb.) és kristályvizet átmenetifém-halogenidekből vízelvonással (pl. hevítés, SOCl_2 stb.).

Ha adott fém esetén többféle oxidációs állapotú vegyület is képződhet, akkor elemi szintézissel, az erősen oxidáló tulajdonságú elemi halogén jelenlétében, mindig a nagyobb oxidációs állapotú fémeket tartalmazó, míg HX segítségével (a képződő hidrogén jelenlétében megvalósuló redukzív atmoszféra miatt) a kisebb oxidációs állapotú fémeket tartalmazó vízmentes fém-halogenid képződik:



Mindkét előállítandó vízmentes halogenid (AlCl_3 , FeCl_3) könnyen szublimál, jelezve, hogy nem ionvegyületekről van szó. A szublimáció során gázfázisban két fématomot tartalmazó dimer molekulák találhatók: Al_2Cl_6 és Fe_2Cl_6 összetétellel. A szilárd fázisban azonban nincsenek diszkrét molekulák, gyakorlatilag atomrácsról van szó, ezért nem használjuk a dimer képletét a vegyületek leírására.

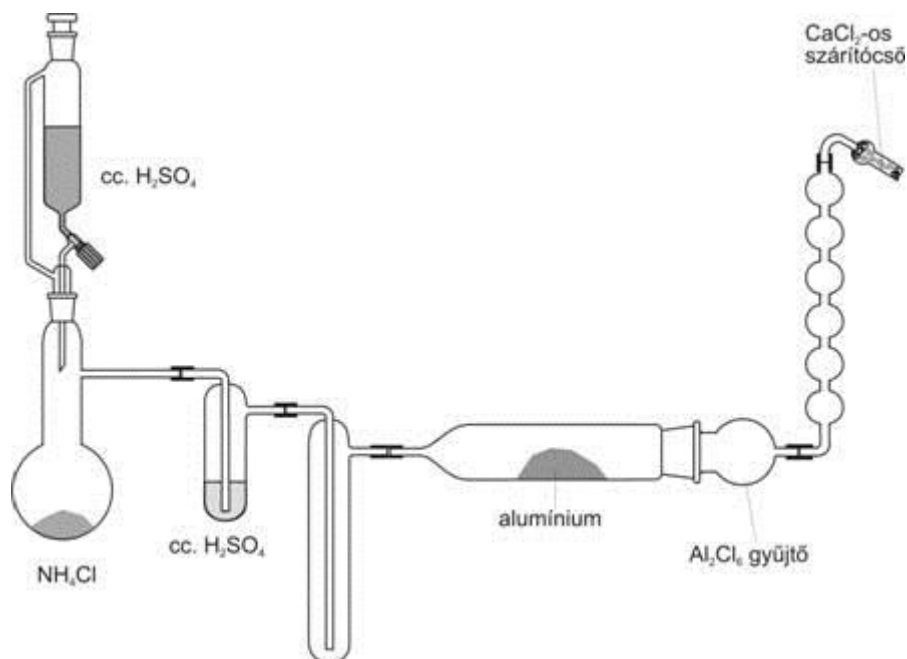
A tiszta AlCl_3 fehér, kristályos a levegő víztartalmával is gyorsan reagáló anyag, amely $177,8^\circ\text{C}$ -on szublimál. A tiszta FeCl_3 víznyomokra érzékeny, csillogó, zöldes reflexiójú, sötét színű kristályokból áll, amely csak igen kis hőmérséklettartományban folyadék (306°C - 315°C).

Speciális balesetvédelmi tudnivalók

A tömény kénsav rendkívül maró hatású anyag, ráadásul vízzel való reakciójakor sok hő szabadul fel. Emiatt a sav hígítása során mindig a savat adjuk kis részletekben a vízhez az oldat keverése mellett és nem fordítva. Hasonló okok miatt, ha bőrfelületre jut, először töröljük le alaposan, csak azután mossuk bő vízzel. A hidrogén-klorid gáz akárcsak a klórgáz szintén maró és rendkívül irritáló tulajdonságú. Az előállítást csak jól működő vegyifülkében szabad kivitelezni.

AlCl_3 előállítása

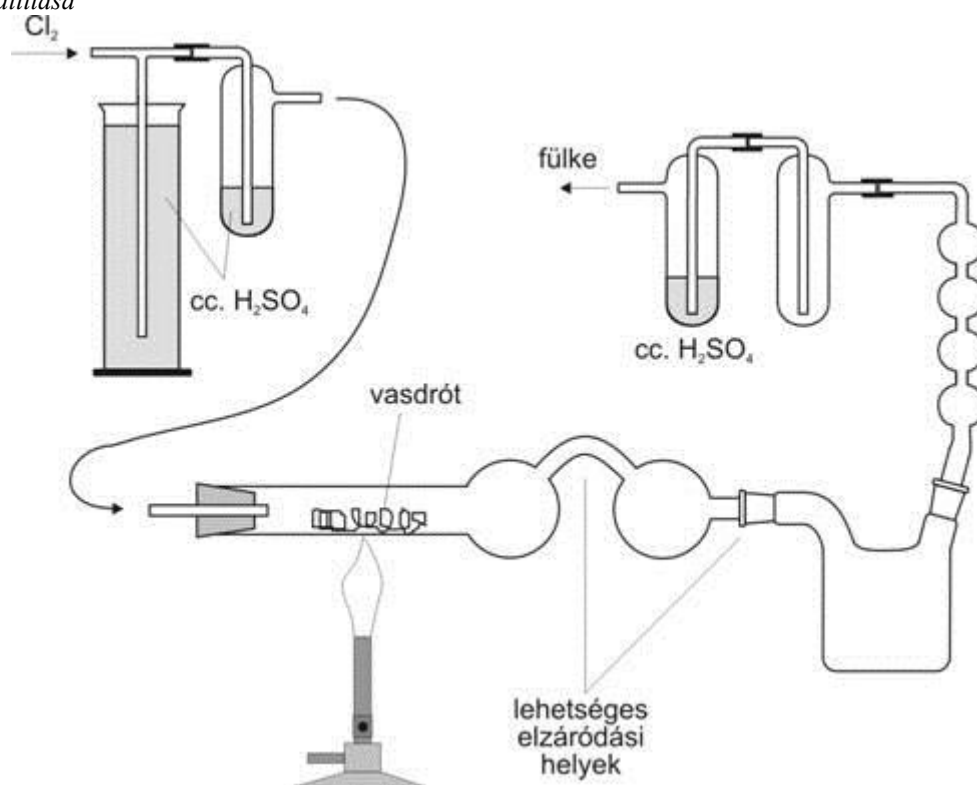
4. Vízmentes fűcsoportbeli és átmenetifém vegyületek előállítása



A tűzálló, 25-40 mm átmérőjű lehetőleg kvarccsőbe zsírtalanított kb 5 g Al forgácsot helyezünk. Közben egy gázfejlesztő lombikban NaCl és H₂SO₄ közötti reakcióval HCl gáz előállítása készülünk fel. A HCl gázt két koncentrált H₂SO₄-as gázmosóval szárítjuk és a gáznak a reaktorba történő bevezetése előtt a rendszerbe egy kénsavba merülő T alakú, a túlnyomást csökkentő szelepet helyezünk.

A HCl-gázt a csőbe vezetjük, majd néhány perc várakozás után, mialatt a HCl kiszorította a levegőt a rendszerből, elkezdjük két Bunsen-égővel vagy csökemencét használva hevíteni a reakcióteret. A cső végének kellően szélesnek kell lennie ahhoz, hogy a megszilárdult szublimátum el ne tudja tömni. A keletkező H₂-t P₂O₅-os csővön keresztül vezetjük el, hogy a képződött AlCl₃-ot a hidrolízistől megvédjük.

FeCl₃ előállítása



Vízmentes vas(III)-kloridot vasdrót és klór reakciójával állítjuk elő. Tegyük a készülék üvegcsővébe 5,0-10,0 g tiszta vasdrótot, vagy vasdarabkákat majd vezessünk felette palackból vett klórgázt. A gáz sebességét beállítva öblítsük át a készüléket klórral, majd melegítsük a vasdarabokat Bunsen-égővel. A reakció beindulását a fém felizzása jelzi. A reakciót a klór áramlási sebességével szabályozhatjuk. Túl gyors gázáramlás a termék egy részének a porfelfogó tekékbe való jutását okozza. Időnként a kettősteke csiszolatának a szűkületét is melegítsük, mert a szilárd termék eltömheti, amit a készülék végén levő buborékszámológó jelez. Ilyenkor a gázbevezetést le kell állítani és az eltömődést a termék tovább szublimáltatásával megszüntetve szabad csak újraindítani. A reakció befejeződése után szublimáltassuk a vas(III)-kloridot a második tekébe, majd öblítsük át a készüléket szárított nitrogéngázzal. Juttassuk gyorsan a készterméket egy nitrogénnel töltött Schlenk-edénybe és tároljuk víznyomok távollétében.

Ellenőrző kérdések

1. Ismertesse röviden a gyakorlatok menetét, és írja fel a lejátszódó reakciók rendezett egyenleteit!
2. Soroljon fel további lehetőségeket vízmentes átmenetifém-halogenidek előállítására!
3. Ionvegyületnek tekinthető-e az FeCl_3 és az AlCl_3 ? Indokolja is választát! Milyen rácsban (ion/atom/molekula) kristályosodik az FeCl_3 és az AlCl_3 ? Milyen összefüggésben van ez a szublimációs hajlammal?
4. Miért lehetséges az AlCl_3 előállítása $\text{M} + \text{HCl}$ reakcióval, és miért nem ez történne a vas esetében? Adjon meg még legalább két példát, amikor az adott elem reakciója eltérő hidrogén-kloriddal és klórgázzal!
5. 6,00 g AlCl_3 -at gázfázisba juttattunk egy zárt 1000 cm³-es edényben. Mennyivel nőtt meg ekkor a nyomás? ($T = 298 \text{ K}$)
6. Ismertesse a legfontosabb balesetvédelmi tudnivalókat a gyakorlattal kapcsolatban!
7. Milyen típusú szerves kémiai reakcióban használják a vízmentes alumínium(III)-kloridot és a vízmentes vas(III)kloridot? Mi a funkciója ezeknek a vegyületeknek az adott reakciókban?

2. 4.2. Vízmentes ón(IV)-halogenidek (SnX_4) előállítása

A fémek vízmentes halogenidjeinek tulajdonságai jelentősen eltérnek a „megszokott” kristályvíztartalmú sókétól. Ahol a központi fém oxidációs száma nagyobb vagy egyenlő, mint három, biztosan nem mutat sószerű viselkedést, de gyakori jelenség, hogy az egy (pl. Ag(I)) vagy kétértékű fémion (Hg(II)) összes vagy néhány halogenidje nem vízzoldható. Mivel a MX_4 összetételű tetraéderes vegyületek geometriájuknál fogva szilárd formában nagyon sokszor csak molekularácsba rendeződnek (hasonlóan az MX_6 vegyületekhez), ennek megfelelően az olvadás és forráspont értékek – persze leginkább a kisebb méretű és nehezebben polarizálható fluoridok (legalábbis a C, Si és Ge esetében) és kloridok esetében – jóval alacsonyabbak, mint egyéb atomrácsba rendeződő vegyületeknél, vagy akár a kristályvizes – inkább ionvegyület típusú – halogenideknél. A legalacsonyabb olvadás- és forrásponttal a kisebb moláris tömegű molekularácsos fluoridok rendelkeznek, és mivel itt a legkisebb a polarizálhatóság, az indukált dipol – indukált dipol jellegű kölcsönhatások hiányában a hőmérséklettartomány, ahol adott vegyület folyadékfázisban van, meglehetősen szűk. Mivel a kloridok (és a bromidok és jodidok méginkább) már jobban polarizálhatóak, itt a folyadékfázis hőmérséklettartománya már jóval szélesebb. Itt kell megjegyezni, hogy az Sn és Pb, de a Ti, Zr és a Hf sem molekularácsot alkot, hanem a központi fém koordinációs számának növekedésével (pl a Sn esetében hatos) polimer atomrács jellegű szerkezet jön létre, melynek magasabb az olvadás vagy szublimációs pontja, mivel az XF_4 molekulák azonnal gázfázisba kerülhetnek.

(SnF_4 : szp. $700 \text{ }^\circ\text{C}$; SnCl_4 : op. $-33,3 \text{ }^\circ\text{C}$, fp. $114,2 \text{ }^\circ\text{C}$; SnBr_4 : op. $31 \text{ }^\circ\text{C}$, fp. $205 \text{ }^\circ\text{C}$; SnI_4 : op. $144,5 \text{ }^\circ\text{C}$, fp. $348,5 \text{ }^\circ\text{C}$)

Speciális balesetvédelmi tudnivalók

A klórszulfonsav maró anyag, amelynek vízzel való reakciója (akárcsak a kénsavé) rendkívüli exoterm. Ennek megfelelően pl. a reakcióelegy megsemmisítésekor a kénsavra vonatkozó szabályok itt is érvényesek, kizárólag a klórszulfonsavat szabad vékony sugárban intenzív kevergetés mellett vízbe

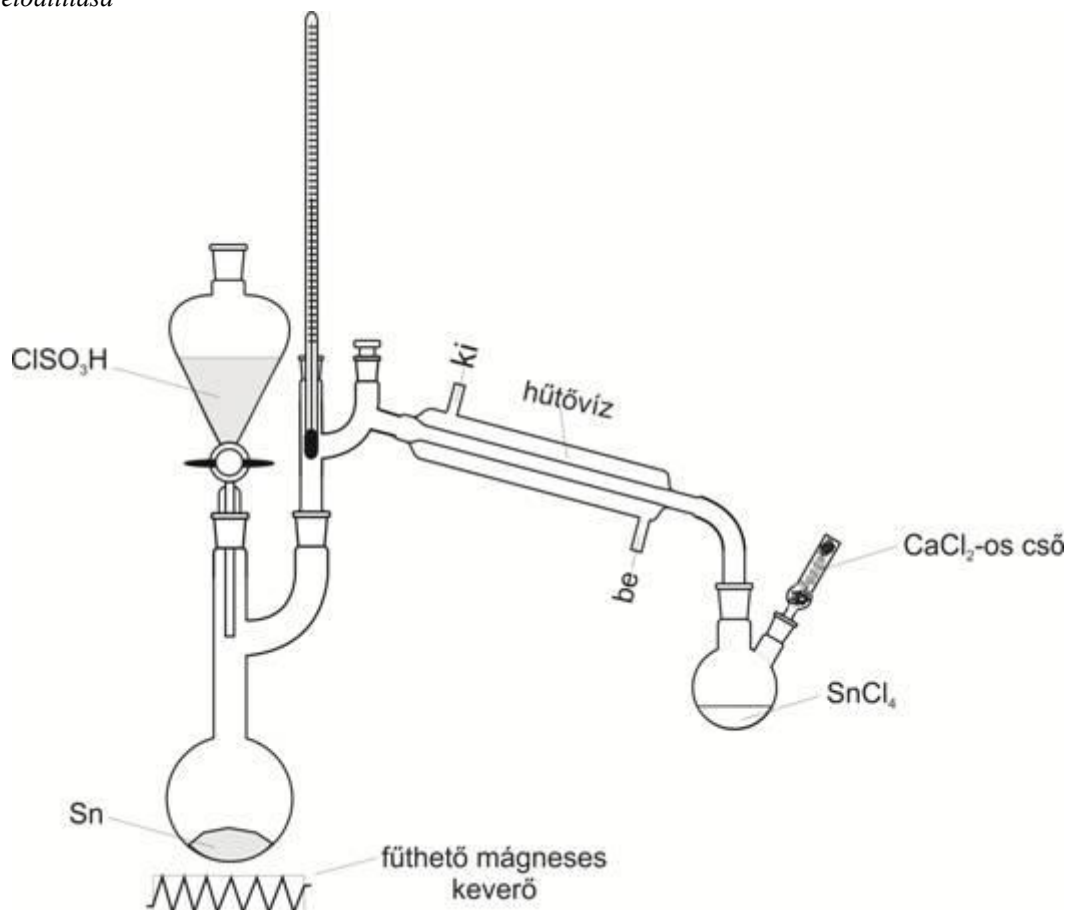
önteni. A már gyakorlatilag üres, de felületén klórszulfonsavat tartalmazó edényekbe kell minél gyorsabban (lehetőleg egyetlen mozdulattal) jelentősebb mennyiségű vizet juttatni.

A folyékony bróm és a szilárd jód egyaránt illékony, korrozív, mérgező és könnyen felszívódhat a bőrön keresztül. Kerülni kell a gőzeikkel való érintkezést és a kísérletekhez feltétlenül használjunk védőkesztyűt.

Mivel mindhárom gyakorlaton számos illékony és mérgező anyaggal kell dolgozni (HCl , SO_2 , Br_2 , I_2 , SnCl_4 , ecetsav, ecetsavanhidrid), az elszívófülke használata mindhárom esetben elengedhetetlen.

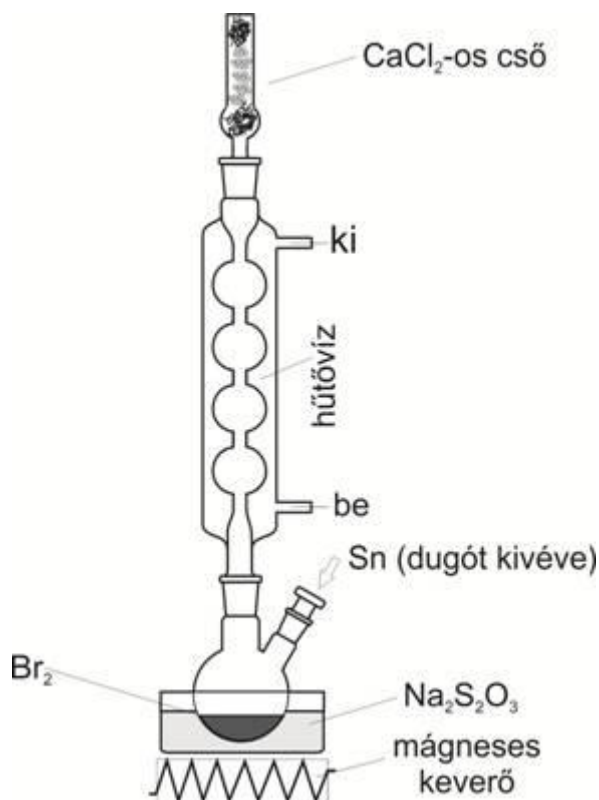
Kísérleti rész

SnCl_4 előállítása



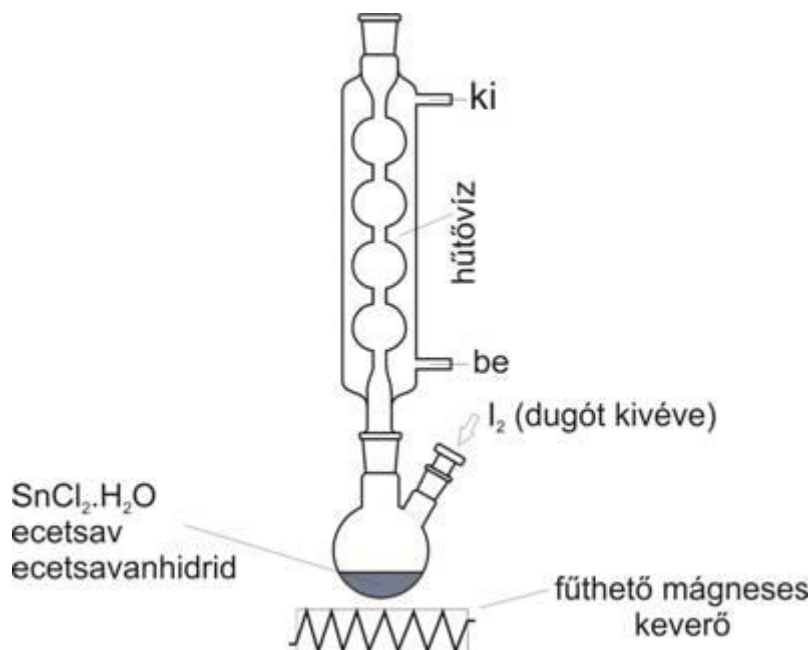
A klórszulfonsav, ClSO_3H (fp. $155\text{ }^\circ\text{C}$) hevesen reagál az elemi ónnal, a reakció során felszabaduló hő elégséges a termék átdestillálásához, ezért ehhez külső fűtésre nincs szükség. A reakcióhoz használt üvegedényeket összeszerelés előtt szárítószekrényben $100\text{ }^\circ\text{C}$ -on megszárítjuk. A csiszolatokat tömény kénsavval megnedvesítjük. Helyezzünk $7,5\text{ g}$ (63 mmol) durvaszemcsés ónt a száraz kétnyakú csiszolatos gömblombikba. Töltsünk kb. 20 cm^3 klórszulfonsavat ($\rho = 1,75\text{ g/cm}^3$) (300 mmol) egy csiszolatos csepegtető tölcserbe, amelyet csatlakoztassunk a gömblombikhoz. Ezt egy desztilláló feltétellel kapcsoljuk a szedőedényhez, amihez egy CaCl_2 -dal feltöltött pipát illesztünk, hogy a levegő nedvességét kizárjuk. Először néhány csepp klórszulfonsavat csepegtetünk a fémre. Kezdetben heves, gázfejlődéssel járó reakció játszódik le, de néhány cm^3 további klórszulfonsav hozzáadásának hatására a reakció jelentősen lelassul, és hamarosan a termék SnCl_4 (fp. $115\text{ }^\circ\text{C}$) átdestillálását figyelhetjük meg. Ekkor, ideális esetben a termék felhalmozódásának sebessége a szedőedényben megegyezik a klórszulfonsav beadagolási sebességével. A reakcióelegy hűtése nem célszerű, ugyanakkor kezdetben a reakció beindításához enyhe fűtés (óvatosan, gázlánggal) szükséges lehet. A reakció befejeződése után a folyékony terméket óvatosan, tölcseren keresztül üvegampullába töltjük és leforrasztjuk.

SnBr_4 előállítása



250 cm³ térfogatú kétnyakú csiszolatos gömblombik középső bevezetését visszafolyós hűtővel szereljük fel, a másikba csepegtető tölcserő helyezünk. A berendezést mágneses keverővel látjuk el. A lombik alá egy nagyobb porcelántálba 10 m/m%-os nátrium-tiosulfát, Na₂S₂O₃ oldatot helyezünk el. Ez a reakció során (pl. a lombik elrepedése esetén) esetleg kifröccsenő bróm hatástalanítására szolgálhat, ugyanis az elemi bróm pillanatszerűen reagál a nátrium-tiosulfáttal. Táramérlegben bemérünk 5,0 g (42 mmol) darabos ónt, és ha szükséges maximum 0,3 g-os darabkákká vágjuk. A csepegtető tölcserőből a reakcióedénybe kb. 20 cm³ (388 mmol) Br₂-t engedünk (d = 3,10 g/cm³). A csepegtető tölcserő csiszolatos dugóra cseréljük, és időnként a dugót el-eltávolítva majd visszahelyezve egy-egy apró óndarabkát a reakcióedénybe dobunk. Az ón és a bróm közötti reakció igen heves, erősen exoterm és fényjelenséggel is jár. A működő mágneses keverő hatása, hogy a felszabaduló hő egyenletesen eloszlik a lombikban, ami csökkenti a gömblombik elrepedésének valószínűségét. Fontos, hogy az ónt apró részletekben adagoljuk a lombikba, és mindig várjuk meg az újabb darabka beadagolása előtt, hogy a bennlévő teljesen elreagáljon! Az adagolás sebességét úgy válasszuk meg, hogy a reakcióelegy hőmérséklete ne haladja meg az 59 °C-ot (az elemi Br₂ forráspontját). Ha az elegy felforrna, jeges vízzel hűtsük le. Amikor az összes ón elreagált, CO₂ árammal a feleslegben levő Br₂-t a rendszerből lefűvátjuk, a reakcióedényt elhagyó Br₂ gázt vezessük az elszívófülke kürtőjébe. A terméket vákuumdesztillációval tisztíthatjuk, leforrasztott ampullában vagy exsikkátorban tároljuk.

SnI₄ előállítása



Helyezzünk 3 g (13,3 mmol) ón(II)-klorid-dihidrátot, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ egy 100 cm³-es csiszolatos gömb lombikba. Öntsünk rá 25 cm³ 1:1 térfogat arányú jégecet : ecetsavanhidrid elegyet és tegyünk bele két-három szem horzsakövet. A gömb lombikra csatlakoztassunk visszafolyós hűtőt, helyezzük alá a melegítésére alkalmas eszközt, forraljuk fel és 15 percig refluxáltassuk. Az így képződött vízmentes SnCl_2 oldathoz folyamatos rázogatózás közben, apró részletekben adagoljuk az előzőleg jól elporított 3,3 g (14,6 mmol) elemi jódot. Az első részletek hozzáadásának hatására egy krémszínű csapadék, dikloro-dijodo-ón(IV), SnCl_2I_2 képződik, ami a további jód hozzáadásakor fokozatosan feloldódik. A reakciót kb. 15 perces refluxálással tesszük teljessé. Hűtés hatására a termék SnI_4 kiválik az oldatból, míg a melléktermékként képződő SnCl_4 az oldatban marad. Az SnI_4 -ot szűrőpapíron, vákuumszűrővel szűrjük és szükség esetén (ha jód maradt benne) kloroformból átkristályosítjuk.

Ellenőrző kérdések

1. Hogyan reagál a klórszulfonsav vízzel? Írja fel a reakcióegyenletet, és ismertesse a klórszulfonsav kezelésével, illetve a reakcióelegy maradékának megsemmisítésére vonatkozó balesetvédelmi tudnivalókat!
2. Ismertesse valamely SnX_4 előállításának elvét és írja fel a végbemenő folyamat(ok) rendezett egyenleteit!
3. A három előállítás során a halogénezőszer minden esetben feleslegben van, de különböző mértékben. Számítsa ki rendre utóbbi értéket százalékban, és indokolja a felesleg százalékos aránya közötti eltéréseket!
4. Körültekintően végezve, pontosan 1,013 g SnCl_4 -et mérünk egy száraz 100 cm³-es Erlenmeyer-lombikba. Ezt egy szeptummal lezárva egy fémcsövön keresztül 50,0 cm³ vizet juttatunk a rendszerbe. Megvárjuk míg a lombik lehül, közben többször jó alaposan összerázzuk. Az edény tartalmát kvantitatíve egy szűrőre visszük fel, majd a szűrletet 250,00 cm³-re hígítjuk. Ennek 10 cm³-es részletét 0,1046 M NaOH oldattal metilvörös indikátor mellett megcímlik. Az 5,93 cm³-es fogyásból mire következtethetünk a vegyület tisztaságára vonatkozóan?
5. Feltételezve, hogy csupán egyetlen elektront vesznek fel (negatív mód) az SnX_4 összetételű halogenidek, számítsa ki a tömegspektrumukban detektálható m/z értékeket oly módon, hogy a legnagyobb csúcs intenzitása 100 % legyen!
6. Hogyan reagálnak az előállított ón(IV)-halogenidek vízzel? Milyen különbség várható a reakciók hevéssége között az egyes halogenidek tekintetében? Mivel tudná ezt a különbséget indokolni? Mi következik mindebből a tárolásukra vonatkozóan?
7. Hogyan értelmezhető, hogy míg a CF_4 (op. -183,6 °C, fp. -127,8 °C), SiF_4 (op. 90 °C, fp. -86 °C) és GeF_4 (szp. -36,5 °C) szobahőmérsékleten gázok, addig a TiF_4 (szp. 377 °C), SnF_4 (szp. 700 °C) és PbF_4 (op. 600 °C) már szilárd anyagok. Milyen következtetést tudunk ennek megfelelően az olvadáspont értékből levonni adott vegyület kristályszerkezetére vonatkozóan?

3. 4.3. Foszfor(III) halogenidek (PX_3) előállítása

A foszfornak három közel teljes sorozat P_2X_4 , PX_3 és PX_5 összetételű halogenidje ismert (a P_2Br_4 és a PI_5 lehet, hogy nem létezik). A nitrogén trihalogenidjeivel ellentétben, melyek a fluoridszármazék kivételével robbanékonyak, a foszforszármazékok stabilisak; bár a trigonális piramis szerkezetű molekulák alapvetően reaktívak és illékonyak.

A PF_3 a komplexkémiában használatos vegyület, mely a CO-hoz hasonlóan képes koordinálódni. A PCl_3 talán a legfontosabb ipari foszforvegyület, amelyet többek között például POCl_3 és PSCl_3 előállításához is használnak. Mindezekből szerves foszforvegyületek, gyom- és rovarirtók, műanyag- és olajipari adalékok valamint égésgátlók szintetizálhatók pl. PR_3 , P(OR)_3 , POR_3 vagy PSR_3 összetétellel. A PBr_3 és a PI_3 szerves kémiai reagensek, előbbi segítségével alkoholok bromidokká alakíthatóak, utóbbi pedig egy redukálószer (oxigén akceptor).

A foszfor(III)-halogenidek előállítására az elemeiből történő szintézisen (a fluor kivételével) kívül még a halogéncsere jöhet szóba. Ez játszódhat le például az AsF_3 és a PCl_3 reakciójában, ahol PF_3 keletkezik.

Az előállítandó vegyületeknek közös tulajdonsága még, hogy hidrolízisük (a fluorid kivételével) gyors és ennek során a megfelelő hidrogén-halogenid mellett foszforosav keletkezik.

(PCl_3 : op. -112°C , fp. 76°C ; PBr_3 : op. -42°C , fp. 173°C ; PI_3 : op. 61°C , fp. 200°C -on bomlik)

Speciális balesetvédelmi tudnivalók

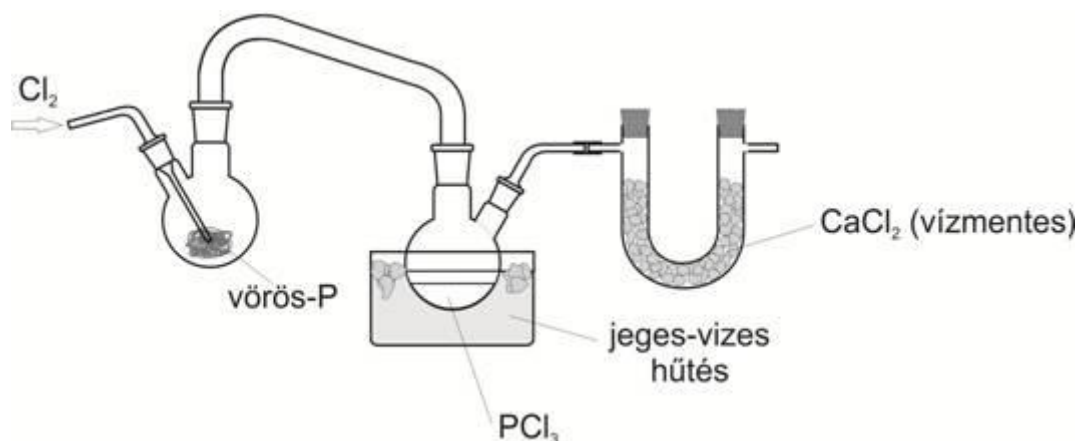
A CS_2 robbanékony, forráspontja 46°C . Forró felületektől és természetesen nyílt lángtól távol kell vele dolgozni!

A klórgáz irritáló és rendkívül mérgező gáz! A bróm és a jód mérgező, és mivel bőrön át is könnyen felszívódnak, ezért feltétlenül kesztyűben dolgozzunk velük! A folyékony bróm a bőrön mély, lassan gyógyuló fekélyes sebet okoz!

Számos P(III) vegyület, valamint a jód- és brómgőzök szintén mérgezőek, ezért a vegyifülke használata elengedhetetlen. Mivel az ón és a bróm közötti reakció heves a védőszemüveg használata kötelező.

Kísérleti rész

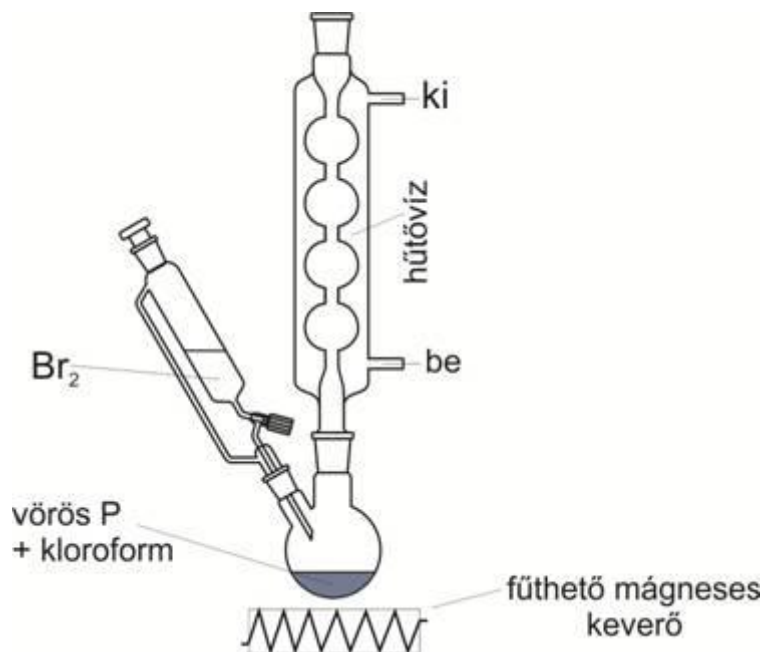
Foszfor-triklorid, PCl_3 előállítása



Állítsuk össze az alábbi berendezést: kétnyakú csiszolatos gömblobbik középső csiszolatába desztilláló feltétet illesztünk, oldalsó bemenetébe pedig egy csiszolattal ellátott gázbevezető csövet. A szedőedény oldalsó kivezetéséhez CaCl_2 -os pipát illesztünk. A csiszolatok kenésére tömény foszforsavat használunk, és a készüléket a reakció befejezése után még meleg állapotban szedjük szét. A lombikba mérjük be 10 g sárgafoszfort. A gázbevezető csövön keresztül először áramoltassunk be száraz CO_2 -gázt a rendszerbe, hogy a foszfor oxidálódását és foszfor-pentoxid, P_2O_5 képződését megakadályozzuk. Ezután a CO_2 -gázt klórgázra cseréljük fel, és lassan megindítjuk a klórgáz adagolását. A klórgáz adagolásával óvatosan kell bánni, mert a klórgáz nagy feleslege esetén foszfor-pentaklorid, PCl_5 képződik. A reakció lejátszódását a folyékony állapotú

PCl_3 megjelenése jelzi. Ekkor a klórgáz adagolását megszüntetjük, kiemeljük a gázbevezető csövet és a csiszolatot egy dugóval lezárjuk. A képződött PCl_3 -ba kevés vörösfoszfort teszünk, hogy a reakcióelegyben levő klórfelesleget megkössük, majd a terméket desztillációval megtisztítjuk. A készterméket levegőtől és nedvességtől elzárva tároljuk. A reakció vörösfoszfossal is lejátszható, de ebben az esetben csak $250\text{ }^\circ\text{C}$ felett indul be, így ekkor a reakcióedényt a klórgáz bevezetésével egy időben gáz-lánggal melegíteni kell, és a melegítést úgy kell szabályozni, hogy a reakció folyamatos legyen. Ilyen előállításnál a termék folyamatosan átdesztillál a szedőlombikba.

Foszfor-tribromid, PBr_3 előállítása



A reakciót egy 100 cm^3 -es Claisen-lombikban hajtjuk végre. 5 g (161 mmol) száraz vörösfoszfort bemérünk a lombikba, és 50 cm^3 kloroformot mérünk rá. A Claisen-lombik középső csiszolatába csepegtető tölcseért, az oldalsziszolatba visszafolyó hűtőt teszünk. A bemért foszforhoz a számítható sztöchiometrikus mennyiségnél valamivel kevesebb (12 cm^3 -t ami 233 mmol azaz $37,2\text{ g}$) brómot mérünk be a csepegtető tölcsebe mérőhengerrel; kevesebb bróm alkalmazása azért szükséges, hogy elkerüljük a foszfor-pentabromid, PBr_5 képződését. Ezután a lombikban lévő vörösfoszforos szuszpenziót forrásba hozzuk és a brómot állandó melegítés közben lassan belecsepegtetjük. A teljes brómmennyiség beadagolása után az oldatot további 15 percig forrásban tartjuk, majd a csepegtetőtölcse és a visszafolyó hűtő eltávolítása után desztilláló hűtőt kapcsolunk a lombik-hoz, előbb a kloroformot (fp. $61\text{ }^\circ\text{C}$), majd a PBr_3 -ot ledesztilláljuk, a terméket csiszolt dugós lombikba gyűjtjük vagy ampullában leforrasztjuk.

Foszfor-trijodid, PI_3 előállítása

A foszfor-trijodidot szintetikus úton, vörösfoszforból vagy szén-diszulfidban, CS_2 feloldott sárgafoszforból és elemi jódból állítjuk elő, szobahőmérsékleten. A szintézist 1 g ($32,3\text{ mmol}$) vörösfoszforból kiindulva hajtjuk végre, a szükséges (10 g azaz $39,4\text{ mmol}$) I_2 -t feloldjuk CS_2 -ben, majd a foszfort feleslegben adjuk hozzá, és az elegyet összekeverjük. Miután elreagált a I_2 , a sötétvörös folyadékból a foszfor feleslegét redős szűrőn leszűrjük, és a CS_2 -t homokfürdőn ledesztilláljuk. A desztillációt addig folytatjuk, amíg a reakcióelegyben kristályok nem jelennek meg. A reakcióelegyet hagyjuk lehűlni, dekantáljuk, és hogy az oldószermaradékot eltávolítsuk, a visszamaradt kristályokat enyhén melegítjük.

Ellenőrző kérdések

1. Milyen belesetvédelmi óvintézkedést igényel a fenti reakciók végrehajtása?
2. Írja fel a gyakorlatok során lejátszódó reakciók rendezett egyenleteit, tüntesse fel az oxidációs számokat is és adja meg mindhárom esetben, hogy milyen mellékreakció lejátszódására van lehetőség, ha a halogén feleslegbe kerül!

3. Ismertesse a foszfor halogénvegyületeinek legfontosabb tulajdonságait! Adja meg a három sorozat lehetséges összetételét ezekben a foszfor oxidációs számát, valamint, hogy e vegyületek vízzel történő reakciójában milyen vegyületek keletkezhetnek kevés víz, és vízfelesleg esetén!

4. Foszfor-triklorid előállításakor kapott folyékony vegyület 1,713 g-ját maradéktalanul elreagáltatjuk vízzel, majd 250,00 cm³-re hígítjuk. Az így kapott törzsoldat 10,00 cm³-ét metilvörös mellett titrálva 0,0998 mol/dm³ koncentrációjú NaOH oldattal a fogyás 19,98 cm³. Ugyanilyen oldatmennyiséget fenolftalein indikátor mellett megcitrálva 24,88 cm³ fogyást mérhetünk. Mire következtethetünk a mérésből a termék összetételére vonatkozóan?

5. Egy foszfor trihalogenidet (F/Cl/Br/I) tömegspektrometriás vizsgálatnak vetünk alá. Feltételezve hogy mindösszesen egy elektron távozik a vegyülettől, pozitív módban hány csúcs figyelhető meg az egyes halogének esetében, és ezek közül melyik lesz a legintenzívebb?

6. A ³¹P-NMR mérés igen könnyen kivitelezhető és informatív spektrumot ad. Milyen multiplicitású spektrum várható az egyes trihalogenidek (F, Cl, Br, I) esetében, feltételezve, hogy a foszfor-halogén csatolás csak akkor érzékelhető, ha az adott halogén izotópjának magspinje 1/2? Milyen deutériált oldószerben lehetne kivitelezni a méréseket? Tudnánk-e bizonyítani ezzel a módszerrel, ha pentahalogeniddel szennyezett trihalogenidet állítottunk volna elő?

7. Milyen módszerrel tisztítaná a pentahalogeniddel szennyezett terméket? Milyen reaktánszt adna hozzá esetleg és milyen célból?

4. 4.4. Foszfor-pentaklorid (PCl₅) előállítása

A PCl₅ a PCl₃ mellett egyike a foszfor két fontos kloridjának, elsősorban klórozószerként használatos. Karbonsavakat savkloridokká, alkoholokat kloridokká alakítja át, bár használata kevésbé elterjedt, mint az SOCl₂-é, mivel a POCl₃ nehezebben választható el a szerves terméktől, mint az SO₂.

A foszfor-pentaklorid gázfázisban diszkrét PCl₅ molekulákból áll, melyek szerkezete trigonális-piramis. Ebben a formában ugyan elvileg két típusú klóratom található, azonban a molekula belső mozgásai következtében az egyes klóratomok mindkét pozícióban megtalálhatóak, időátlagban tehát azonos kémiai környezetben vannak. Szilárd fázisban egy a nemfémes vegyületektől szokatlan ionrács jön létre, melyben összetett PCl₄⁺- és PCl₆⁻ ionok találhatóak.

A vegyület szintézisére kétféle előállítási módszert mutatunk be. Az elsőt csak akkor érdemes alkalmazni, ha klórpalack áll rendelkezésünkre, ekkor ugyanis erőteljesebb klóráramot hozhatunk létre. Látszólag hátrány, ha a reakciót oldószerben hajtjuk végre, hiszen ekkor a reakció végeztével el kell távolítani az oldószert. Előnye azonban, hogy kényelmesebben szabályozhatjuk a reakciósebességet (a lokális felmelegedés kiküszöbölhető), mivel a reakcióhő elvezetése is jobban megoldott, és annak valószínűsége, hogy a termék el nem reagált vörösfoszforral lesz szennyezett, jóval kisebb.

A PCl₅ fehér, kristályos anyag, 162 °C-on szublimál. Vízzel azonnal reagál, miközben hidrogén-klorid mellett először foszforil-klorid, majd foszforsav keletkezik.

Speciális balesetvédelmi tudnivalók

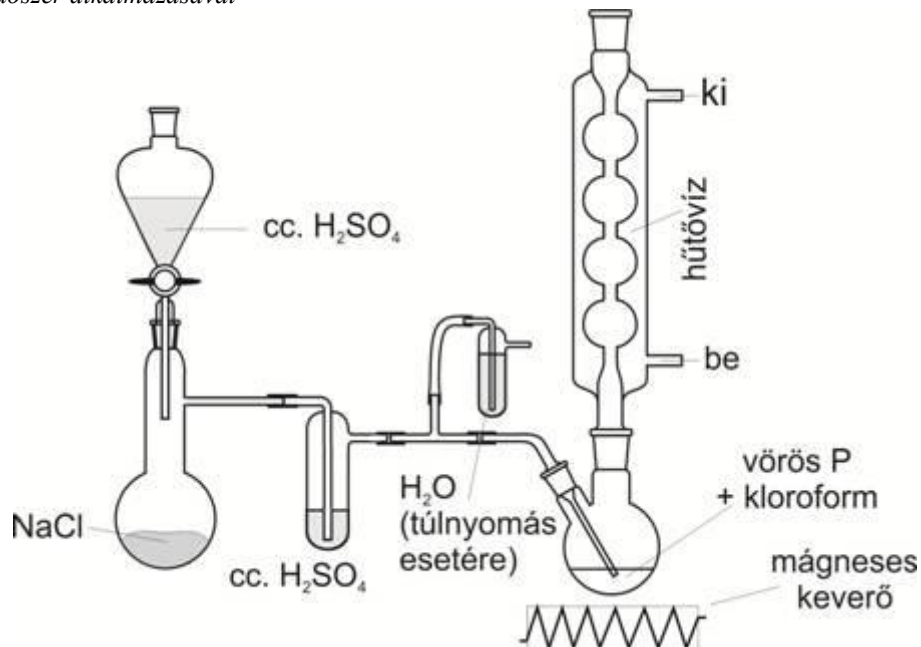
A klórgáz irritáló és rendkívül mérgező gáz! Minden műveletet vegyifülke alatt végezzünk! A tömény kénsav rendkívül maró hatású anyag, ráadásul vízzel való reakciójakor nagy mennyiségű hő szabadul fel. Utóbbi miatt a sav hígítása csak a savnak a vízbe való keverésével lehetséges, és nem fordítva. Hasonló okok miatt, ha bőrfelületre jut, először töröljük le alaposan, csak azután mossuk le bő vízzel. A kénsavas extrakciónál különösen óvatosan járjunk el, hiszen a ruhán is maradandó károsodást tud okozni. A halogéntartalmú szerves oldószereket használat után ártalmatlanítás céljából külön erre a célra kijelölt gyűjtőben kell elhelyezni.

A PCl₅ előállítása oldószermentes módszerrel

Kétnyakú, hosszúkás (kb. 25 cm hosszú és 5 cm átmérőjű) csiszolatos lombik középső csiszolatába gázvezető csövet, oldalsó bemenetébe pedig egy csiszolattal ellátott gázbevezetőt illesztünk. A csiszolatok kenésére tömény foszforsavat használunk, és a készüléket a reakció befejezése után még meleg állapotban szedjük szét. A lombikba mérjük be 5,0 g vörösfoszfort. A gázbevezető csövön keresztül először száraz CO₂ gáz

áramoltassunk be a rendszerbe, hogy a foszfor oxidálódását és foszfor-pentoxid, P_2O_5 képződését megakadályozzuk. Ezután a CO_2 -gázt klórgázzra cseréljük, és lassan megindítjuk a klórgáz adagolását. A klórgáz adagolási sebességét addig növeljük, amíg a foszfor a klórgázban heves fényjelenség mellett égni nem kezd. Ekkor a klórgáz adagolását megszüntetjük, kiemeljük a gázbevezető csövet, és a rendszert CO_2 -gázzal alaposan átöblítjük. A lombik alján lerakódott terméket hosszú spatulával jól záró üvegedénybe gyűjtjük össze.

Előállítás oldószer alkalmazásával



Extraháljunk 55 cm³ kloroformot 3 x 10 cm³ tömény kénsavval, eltávolítva ezzel a stabilizálására szolgáló etanolt. A felhasznált kénsavat öntsük nagyobb mennyiségű vízbe, és csak miután lehült, semlegesítsük, vagy helyezzük el speciális gyűjtőbe. A tisztított kloroformot öntsük rá egy kétnyakú 100 cm³-es gömblombikban már előzetesen kimért 3 g száraz vörösfoszforra. Lássuk el a lombikot visszafolyós hűtővel, gázbevezető csővel, és fűthető mágneses keverővel (tegyünk keverőelemet is a lombikba!). Csatlakoztassuk a rendszerünket egy klórfejlesztésre alkalmas készülékhez (amiben legalább 50 g nátrium-izocianuarát és min. 100 cm³ 1:1 sósavnak megfelelő hely van még) és erőteljes kevertetés (és a hűtővíz bekapcsolása) mellett indítsuk el lassan a klóráramot. Annak érdekében, hogy ne jusson víz a rendszerünkbe, használjuk kénsavas gázmosót! Ha kis idő elteltével nem tapasztaljuk a reakcióelegy melegedését, és a reakció beindulását, akkor kezdjük el óvatosan melegíteni az elegyet. A refluxálás elindulásával a rendszer melegítésére már nincs szükség (mivel a rendszerben van szilárd anyag, nem használunk horzsakövet). Kis klóráram mellett vezessük a reakciót addig, míg a vörösfoszfor el nem tűnik a rendszerből és a sárga oldatból esetleg (akár jelentős mennyiségű) PCl_5 ki nem válik. Ekkor szüntessük meg a klóráramot, a kloroformot vízfürdön desztilláljuk le oly módon, hogy a végén használjunk vízsugárszivattyút keltette vákuumot a kloroformnyomok eltávolítására. A terméket minél gyorsabban ampullázzuk le, a kitermelés meghatározásának érdekében ismert tömegű ampullába. Az etanolmentes kloroformot pedig ártalmatlanítás céljából gyűjtjük egy olyan edényben, amely legalább 1%-ban tartalmaz etanolt is.

Ellenőrző kérdések

1. Milyen balesetvédelmi és környezetvédelmi kérdések merülhetnek fel a gyakorlat végrehajtása során? Milyen problémák adódhatnak egy klórpalackkal, amely például egy vízműben használttal ellentétben nem rövid időn belül (egy-két nap, maximum egy hét), hanem esetleg csak évek alatt ürül ki?
2. Milyen előnyei és milyen hátrányai vannak az oldószerben végrehajtott szintézisnek a szilárd és gáz halmazállapotú reaktánsok közvetlen reakciójához képest? Mely esetben a legszükszerűbb úgynevezett „tisztá” (angolul neat) reakciót végrehajtani, ahol csak a reaktánsok vannak jelen oldószer nélkül?
3. Írja fel a lejátszódó reakció rendezett egyenletét, adja meg, milyen szennyező termékek keletkezhetnek, ha például nincs elég klór a rendszerben, illetve ha vizes maradt a lombik. Írja fel az ily módon esetleg képződő szennyező anyagokhoz vezető reakciók egyenleteit is.

4. Az előállított foszfor-pentakloridról bebizonyosodik, hogy mindkét lehetséges szennyeződést tartalmazza. Hogyan tisztítaná meg?

4. A termékről készült tömegspektrometriás felvételen a következő csúcsoknál kaptunk értelmezhető jeleket:

m/z	Int.
117	3
119	2
171	79
173	100
175	47
177	11
179	2

Értelmezze a tömegspektrumot, és indokolja, hogy tiszta, vagy szennyezett termékről van-e szó.

5. A kapott foszfor-pentaklorid 1,543 g-ját maradéktalanul elreagáltatjuk vízzel, majd 200,00 cm³-re hígítjuk. Az így kapott törzsoldat 10,00 cm³-ét metilvörös indikátor mellett 0,1087 mol/dm³ koncentrációjú NaOH oldattal titrálva a fogyás 20,45 cm³. Hasonló mennyiséget fenolftalein indikátor mellett megíttrálva már 23,86 cm³ fogyást mérhetünk. Mire következtethetünk a mérésből a termék összetételére vonatkozóan? Kaphatnánk-e további információt a termék összetételéről, ha a törzsoldatot 0,05012 M AgNO₃-mal is megíttrálnánk fluoreszcein indikátor mellett? Mekkora fogyás lenne várható?

6. Hányféle P-Cl kötés azonosítható a PCl₅ vegyület esetében szilárd fázisban, illetve gázfázisban? Milyen spektroszkópai módszereket használna erre a célra?

7. Az AlCl₃ normál körülmények között hasonlóan a PCl₅-hoz szilárd anyag. Ezzel ellentétben a SiCl₄ folyadék, a SCl₆ pedig egyelőre ismeretlen vegyület. Adjon magyarázatot ezekre a különbségekre!

5. 4.5. Szilícium-tetraklorid (SiCl₄) és a klórszilánok (SiH_nCl_{4-n}) előállítása

A szilícium kémiája sok szempontból is jelentős fejlődésen ment keresztül az elmúlt évtizedekben. Többek között a mikroelektronika számára vált szükségessé nagytisztaságú (99,999999 %) szilícium előállítása. Ez leginkább csak a SiO₂ redukcióját követően kapott szilícium nyertermék olyan vegyületté való átalakításával lehetséges, amely már gázfázisban könnyebben elválasztható a szennyezésektől. Egy ilyen ipari eljárás volt a nyers szilícium klórozásával előállított SiCl₄ reakciója nagytisztaságú Zn gőzökkel, miközben ultratiszta Si mellett ZnCl₂ is keletkezett. Az utóbbi melléktermék okozta technikai problémák miatt az eljárást kiszorította a SiHCl₃ alapú eljárás. A gáz halmazállapotú vegyületet vákuumdesztillációval tisztítják, majd egy folyamatosan működő reaktorban úgynevezett CVD (chemical vapour deposition) eljárással alakítják vissza elemi szilíciummá. Ennek során a belső fűtésű csövön kb. 1400 °C-on a SiHCl₃ elbomlik, és a képződött szilícium lerakódik a fűtött cső felületére. Eközben HCl keletkezik (H₂ gáz jelenlétében!) míg a reaktoredény kisebb hőmérsékletű falán a le nem rakódott Si visszaalakul SiHCl₃ képződése közben. A reaktortérből távozó gázokból a HCl-t eltávolítják és a maradékot újrahasznosítják. A felhasználás előtt még további tisztítási műveletek szükségesek (átkristályosítás/zónaolvasztás). Hasonló elven működő technológiák léteznek manapság SiCl₄, SiHCl₃ és SiH₄ alapon is. A visszanyert elemi szilíciumot még átkristályosítják (Czochralski eljárás) és ha szükséges zónaolvasztással tovább tisztítják.

Az elemi szilícium előállításán túlmenően a szerves szilíciumvegyületek érdemelnek említést. A polimer szilikonolajok és zsírok egyik leggyakoribb monomerje a dimetil-diklór-szilán, melyet víz hozzáadásával lehet polimerizálni, miközben hidrogén-klorid keletkezik. A dimetil-diklór-szilán előállítása rendkívül hasonló a laboratóriumi gyakorlathoz, csak az elemi szilíciumot nem sósavval, hanem metil-kloriddal reagáltatják. A termék 80-90 százalékban itt dimetil-diklór-szilán, mellette a metil-triklór-szilán és a trimetil-klór-szilán a főbb szennyezők (valamennyi metil-diklór-szilán is keletkezik.)

A SiCl₄ áttetsző vagy színtelen, levegőn erősen füstölő folyadék, vízzel hevesen SiO₂ és HCl képződése közben reagál, benzollal, éterrel és kloroformmal elegyedik, alkohollal észtereket képez. Op. -68 °C, fp. 57,5 °C, d = 1,52 g/cm³ (0 °C).

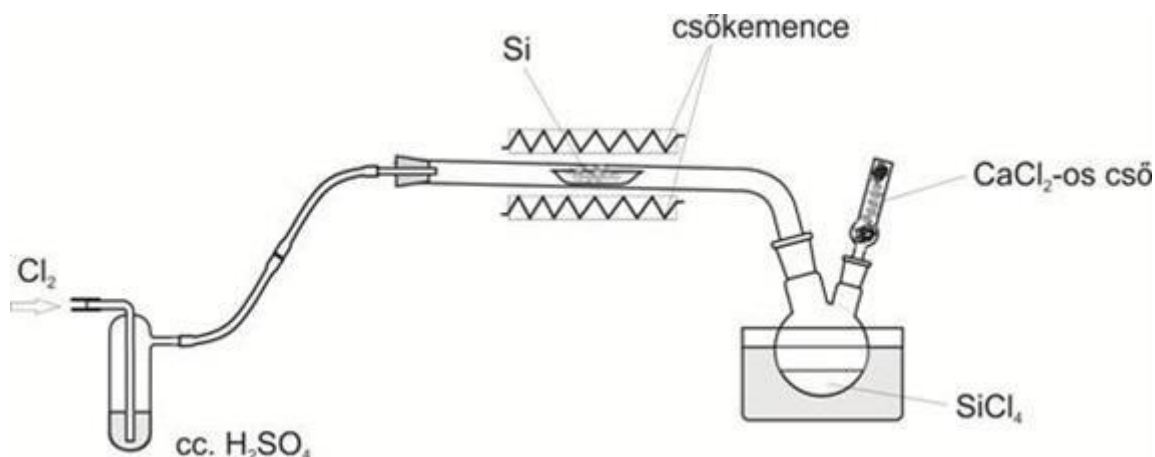
A SiCl_4 egyik képviselője az XCl_4 összetételű folyékony vegyületek sorozatának, ahol X lehet C, Si, Ge, Sn és pl. Ti is. Megjegyzendő, hogy a ZrCl_4 és HfCl_4 már szilárd polimerek, míg a PbCl_4 ugyan egy olajszerű folyadék, de már 0°C körül bomlik.

A SiHCl_3 (op. -134°C , fp. $36,5^\circ\text{C}$.) víztiszta, könnyen mozgó, éghető folyadék. Nagyon illékony, vízzel SiO_2 képződése közben reagál. Levegőn füstölög. Fémekkel nem reagál, még nátriummal sem.

Speciális balesetvédelmi tudnivalók

A klórgáz és a hidrogén-klorid gáz irritáló és rendkívül mérgező tulajdonságúak. A teljes gyakorlatot jól működő vegyifülkében lehet csak kivitelezni.

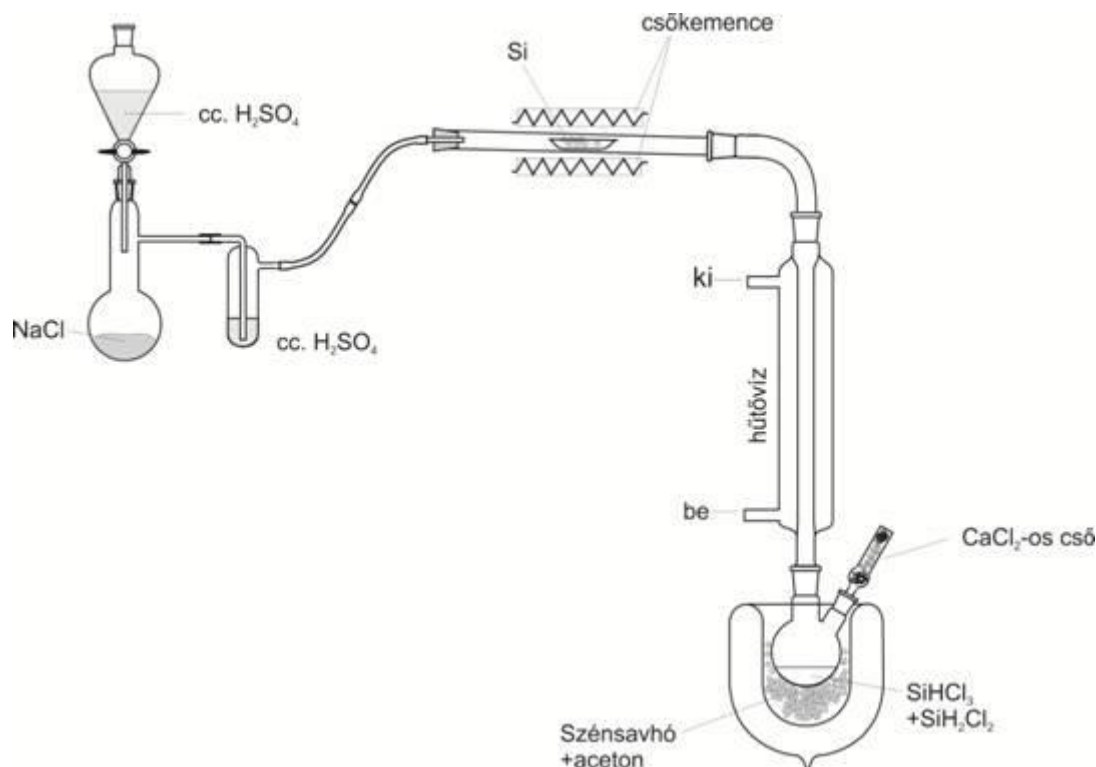
Szilícium-tetraklorid, SiCl_4 előállítása



Egy porceláncsónakba néhány gramm elemi Si-ot teszünk, amit egy 60 cm hosszú, 2-3 cm átmérőjű ferde, hőálló, lehetőleg kvarccsőbe helyezünk. Az összeszerelt csőreaktort elszívófülkében egy csőkemencével 400°C -ra melegítjük, miközben a felső végén tömény H_2SO_4 -val szárított Cl_2 gázt vezetünk az edénybe. A cső alsó végéhez egy hűtőegyben lévő kétnyakú csiszolatos gömblombikot csatlakoztatunk. A gáz feleslege a csövet elhagyva közvetlenül az elszívófülke kürtőjébe kerül. Az alaposan kiszáritott berendezés összes csiszolatát szilikonzsírral kenjük be. A gömblombik másik nyakára egy CaCl_2 -s csövet csatlakoztatunk, hogy a levegő nedvességét kizárjuk a rendszerből. Ha a reakció során a csőreaktor hőmérsékletét 400°C alatt tartjuk, akkor a SiCl_4 mellett Si_2Cl_6 vagy Si_3Cl_8 is képződik a rendszerben. Miután a reakció megindult, a reakció önfenntartóvá válik, további fűtés nem szükséges.

A desztilláló lombikban összegyűlt nyersterméket frakcionált desztillációval tisztítjuk. Ha teljesen Cl_2 -mentes preparátumot kívánunk előállítani, akkor a nyersterméket rézreszelékről kell száraz desztillálóberendezésben ledesztillálni. A desztillátumot ampullában fogjuk fel, és még a berendezésen lezárjuk (leforrasztjuk), máskülönben a hidrolízis termékekkel szennyeződik a preparátum. A kitermelés majdnem kvantitatív.

Klórszilánok előállítása



Néhány gramm sósavval kifőzött és híg H_2F_2 -vel tisztított szilíciumport tizedannyi tömegű CuCl_2 -dal elkeverve porcelán csónakba töltünk és egy elektromos fűtésű üvegcsőbe helyezünk. Az üvegcső végéhez hűtő csatlakoztatunk, amelynek alsó végén a termék összegyűjtésére desztilláló lombik szolgál. A cső másik végén száraz sósavgázt vezetünk a rendszerbe. A berendezés összes részét előzőleg gondosan kiszárítjuk. A csónakot csökemencével hevítjük $300\text{ }^\circ\text{C}$ -ra és lassú ütemben vezessük át száraz sósavgázt a rendszeren, amelyet NaCl vagy NH_4Cl és tömény kénsav reakciójával állítunk elő. A lombikot szénsav-aceton hűtőeleggyel hűtsük. A reakció befejezése után a nyersterméket desztilláljuk le. Először a nyerstermékben oldott sósav távozik el, majd ha gondosan járunk el $8,5\text{ }^\circ\text{C}$ -on a SiH_2Cl_2 , végül $36,5\text{ }^\circ\text{C}$ -on a SiHCl_3 frakciója desztillál át. Utóbbira a kitermelés 50 %-os. A SiH_2Cl_2 hozamának a növeléséhez célszerű $\text{H}_2 : \text{HCl} = 4:1$ összetételű gázkeveréket használnunk.

Ellenőrző kérdések

1. Ismertesse a gyakorlat során lejátszódó reakciókat! Hogyan magyarázható, hogy klórszilánok előállításakor kétféle terméket is kapunk? Milyen módszerrel lehet az egyik, vagy a másik irányba eltolni a termékarányt? Hogyan választaná el a képződött termékeket, és hogyan tárolná őket?
2. Milyen balesetvédelmi előírásokat kell betartani a gyakorlatok kivitelezése közben?
3. A klórszilánok egyaránt reagálnak vízzel és oxigénnel is. Írja fel a lejátszódó reakciók általános egyenleteit!
4. $1,103\text{ g}$ SiCl_4 -hoz egy száraz 100 cm^3 -es Erlenmeyer-lombikban $50,00\text{ cm}^3$ vizet juttatunk egy szeptumon keresztül. Megvárjuk, míg lehül, közben többször jó alaposan összerázzuk. Az edény tartalmát kvantitatíve egy szűrőre visszük fel, majd a szűrletet veszteség nélkül 250 cm^3 -re hígítjuk. Ennek 10 cm^3 -es részletét titráljuk meg $0,09991\text{ M}$ NaOH oldattal metilvörös indikátor mellett. A $10,40\text{ cm}^3$ -es fogyásból mire következtethetünk a vegyület tisztaságára vonatkozóan?
5. Egy klórszilán elegyet vizsgálunk ^{29}Si -NMR spektroszkópiával. Milyen multiplicitású jeleket várnánk SiCl_4 , SiHCl_3 , SiH_2Cl_2 , SiH_3Cl , illetve SiH_4 esetében?
6. Egy ultratiszta szilíciumot előállító reaktorból kijövő gázt tömegspektrometriás analízisnek vetünk alá. A következő eredményt kaptuk:

m/z	I
98	26
99	1
100	18
102	4
133	100
134	6
135	97
136	8
137	37
138	3

Azonosítsa be az egyes csúcsokhoz tartozó molekulaionokat! Mit tartalmazhatott kizárólagosan a gáz?

7. Milyen szimmetriacsoportba tartozik az előállított három vegyület (SiCl_4 , SiHCl_3 , SiH_2Cl_2) egy-egy molekulája?

6. 4.6. (Fél)fém-acetátok előállítása

Az acetátokat alapvetően két kategóriába lehet sorolni: az egyikbe az acetátsók tartoznak, ahol diszkrét acetátionok találhatók a szilárd fázisban, az ellenion ilyenkor jellemzően például alkálifémion vagy kis oxidációs számú átmenetifémion. A másik csoportot a szerves kémiában acetátoknak nevezett ecetsavval képzett észterek alkotják, amelyekben jól definiált kovalens kötések jönnek létre.

A szervetlen kémiában azonban számos olyan acetátot találhatunk, amelyek nem teljesen egyértelműen sorolhatók be a két csoport egyikébe, hiszen az acetátionok pl. koordinatív kötések kialakítására is képesek, többek között pl. bidentát módon is, ahol a két oxigén teljesen ekvivalens. Az acetátion ennek megfelelően akár hídligandumként is viselkedhet.

A vízmentes acetátok (az alkálifém- és az alkáliföldfém-acetátokat leszámítva) hasonlóan a vízmentes halogenidekhez nem sószerű vegyületek.

A gyakorlaton előállítandó bór-triacetát kémiaiilag leginkább az észterekre hasonlít (ehhez természetesen a bórsavat egy háromértékű alkoholnak kell tekintenünk) bár víz hatására azoknál gyorsabban hidrolizál.

A ólom(IV)-acetátban a négy acetátion kétfogú ligandumként, teljesen ekvivalens és szimmetrikus módon koordinálódik a központi fémionhoz. Ez a vegyület is igen vízérzékeny, könnyen ecetsavra és ólomdioxidra bomlik.

A vízmentes acetátok, amelyek szerves oldószerekben is oldódó vegyületek, kiindulási alapanyagok lehetnek további szintézisek megvalósításához. Így például az Pb(IV)-acetát egy általános reaktáns ólom(IV)-organikus vegyületek szintéziséhez.

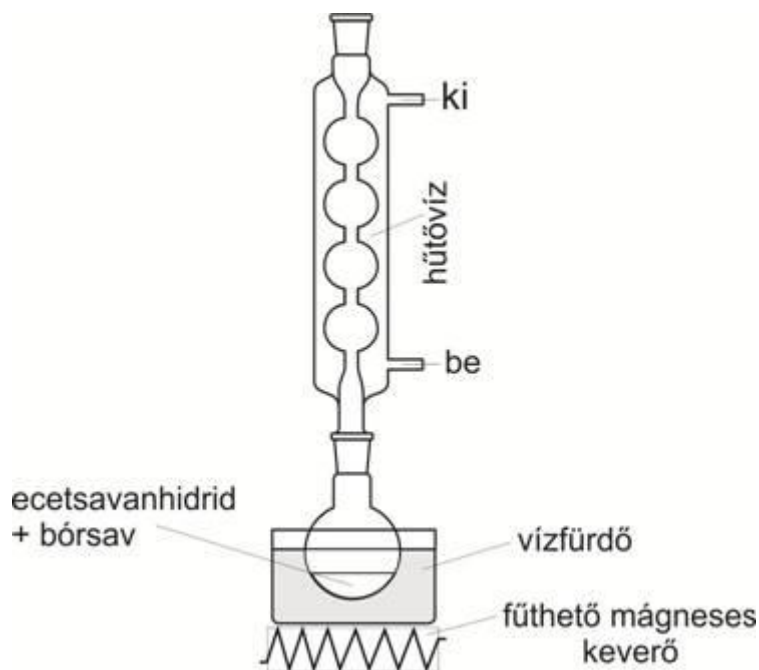
A Pb(IV)-acetát színtelen, prizmás kristályokból áll, nedvességre érzékeny, a hidrolízis során kiváló PbO_2 miatt megbarnulhat. Op. 175 °C, 180 °C felett bomlik. Vízben hidrolizál, forró ecetsavban korlátlanul, CHCl_3 -ban, CCl_4 -ben és benzolban korlátozottan oldódik.

Speciális balesetvédelmi tudnivalók

A tömény ecetsav és az ecetsavanhidrid maró hatásúak. A gyakorlat minden részét jól működő vegyifülkében kell kivitelezni.

Az ólomvegyületek mérgezőek, a fel nem használt, vagy hulladékként keletkező ólomtartalmú oldatokat, anyagokat egy erre speciálisan előkészített gyűjtőben kell elhelyezni!

Az ecetsavanhidrid második kategóriás kábítószer prekursorának minősül, ezen vegyület minden grammját számon kell tartani egy külön erre a célra szolgáló füzetben és éves beszámolót kell készíteni felhasználásáról a hatóságok felé.



Visszafolyós hűtővel felszerelt 100 cm³-es csiszolatos gömblobbikba 4,0 g (65 mmol) száraz borsavat, H₃BO₃, és 20,0 g (18,5 cm³ azaz 196 mmol) ecetsavanhidridet, (CH₃CO)₂O, helyezünk. Az elegyet lassan, óvatosan gázlággal melegítjük. A reakció hirtelen, hevesen megindul és a borsav bór-triacetát, B(CH₃COO)₃ formájában feloldódik. Az oldatot lehűtjük, jégre helyezzük, ekkor a termék idővel csaknem maradéktalanul kikristályosodik. Üvegszűrőn gyorsan szűrjük, éterrel mossuk, exsikkátorban tároljuk. Ecetsavanhidridből átkristályosítással tisztítható.

A termék tulajdonságai: fehér tűs kristályok, op. 147-148 °C. Desztilláláskor vákuumban is bomlik.

Ellenőrző kérdések

1. Hányféle kémiai környezetben lévő acetát van a bór-triacetátban illetve az Pb(IV)-acetátban?

Hányféle oxigén található a bór-triacetátban illetve az Pb(IV)-acetátban? Tudná-e ez utóbbit valamilyen NMR spektroszkópiai módszerrel igazolni?

2. Az ólom(IV)-tetraacetátot ionvegyületként tüntették fel egy népszerű internetes oldalon. Soroljon fel érveket, melyekkel egyértelműen cáfolni tudja ezt a kijelentést!

3. Milyen oxidációs számú a bór és az ólom a kiindulási illetve a végtermékben, történt-e valamely esetben oxidációs szám változás, és ha igen, mely reaktánsok között? Tekinthető-e a bór-triacetát vegyes savanhidridnek?

4. Három különböző színű ólom(IV)-tetraacetát mintát analizáltunk. Először mindegyik minta 1,000 g-jához 5 cm³ forró ecetsavat, majd 4,0 g kálium-jodidot adtunk, és addig kevertettük, míg homogén tiszta oldatot nem kaptunk. Az így kapott mintákat először 50,00 cm³-re hígítottuk vízzel, majd ezek 5,00 cm³-es részleteit 0,05202 mol/dm³ Na₂S₂O₃ oldattal titráltuk keményítő indikátor mellett. A fogyások átlaga rendre: 8,56 cm³, 8,67 cm³ illetve 9,01 cm³. További 5,00 - 5,00 cm³-es mintákhoz feleslegben Na₂S₂O₃-ot adva és a pH-t 6-ra állítva metiltimolkék indikátor mellett 0,02974 mol/dm³ EDTA mérőoldattal is végeztünk méréseket, ekkor rendre a következő átlageredményeket kaptuk: 7,84 cm³, 7,54 cm³ illetve 7,88 cm³. Milyen színű lehetett a három minta? (Indoklással!)

5. Hogyan tisztítaná a nyers termékeket? Milyen nem kívánt mellékreakciót kell mindkét esetben kiküszöbölni? Írja fel ezeknek a reakcióknak is a rendezett egyenleteit! Milyen körülmények között tárolhatóak a vízmentes acetátok?

6. Az ólom-tetraacetát tömegspektrumában (ESI-MS) a következő csúcsokat figyelhetjük meg:

4. Vízmentes főcsoportbeli és
átmenetifém vegyületek előállítása

m/z	I	m/z	I	m/z	I
206	9,3	263	2,6	381	1,2
207	8,0	265	47,6	383	23,0
208	19,4	266	41,8	384	21,0
		267	100,0	385	49,2
223	8,1	268	2,6	386	3,6
224	8,0	269	0,6	387	0,7
225	14,8				

Azonosítsa az egyes csúcscsoportokhoz tartozó molekulaionokat!

7. Milyen környezeti hatása van az ólomnak illetve a bórnak? Hogyan tároljuk/semmisítjük meg ennek megfelelően az előállítás során keletkező kémiai hulladékot?

5. fejezet - 5. Komplexvegyületek előállítása és vizsgálata

1. 5.1. A $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_x]\text{Br}_2$ komplex előállítása és összetételének meghatározása

A nikkell(II)-ion maximális koordinációs száma 6, de kisebb, elsősorban négyes koordinációs számú komplexei is jól ismertek. A következő kísérletben egy oktaédes geometriájú nikkell(II)-ammin komplexet fogunk előállítani oly módon, hogy az erősebben koordinálódó ammónia ligandumokra cseréljük a $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ összetételű akvakomplexben a vízmolekulákat. Mivel a ligandumcsere lépcsőzetesen játszódik le, a képződő komplex sztöchiometriáját befolyásolhatjuk a komplexképző ligandum feleslegével. Az összetétel ugyanakkor a lépcsőzetesen képződő amminkomplexek stabilitásától ($K_1, K_2, \dots, K_6$) is függ. Az előállított amminkomplex összetételét (vagyis az egy nikkellionra jutó ammóniamolekulák számát) sav-bázis titrálással meghatározzuk meg.

Kísérleti rész

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_x]\text{Br}_2$ előállítása

Mérjük le táramérlegen 6,0 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ot és oldjuk fel 10 cm³ desztillált vízben egy 150 cm³-es főzőpohárban, esetleg enyhe melegítés mellett. Az oldathoz adjunk fülke alatt mérőhengerből 12-15 cm³ tömény NH_3 -oldatot, amíg a kezdetben leváló csapadék feloldódik, majd ehhez az oldathoz 12 cm³ telített (37,5 % (m/m), $\rho = 1,345 \text{ g/cm}^3$) KBr-oldatot. Keverjük jól össze, hagyjuk lehűlni, majd állítsuk jégbe a reakcióelegyet, amíg a lila színű kristályos csapadék kiválása befejeződik. Szűrjük le a kristályokat Büchner-tölcséren, majd mossuk 5-8 cm³ hideg tömény NH_3 -oldattal, $2 \times 5 \text{ cm}^3$ acetonnal és szívassunk a szűrőn levegőt 10-15 percig, amíg a szilárd anyag teljesen meg nem szárad. Mérjük le a kapott komplex tömegét táramérlegen cg pontossággal, majd határozzuk meg az összetételét. A kitermelést csak az összetétel meghatározása után tudjuk kiszámolni.

Feladatok

A $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_x]\text{Br}_2$ összetételének meghatározása

Az összetétel meghatározását a komplex NH_3 tartalmának visszaméréses sav-bázis titrálásával végezzük. Mérjük be analitikai mérlegen (négytizedes pontossággal) kb. 0,02 g-nyi mennyiséget az előállított száraz komplexből. Maradék nélkül mossuk át kevés desztillált vízzel egy kis Erlenmeyer- vagy titrálólabikba. Adjunk hozzá pipettával 10,00 cm³ 0,05 M kénsav-oldatot, majd a mintát metilvörös indikátor mellett titráljuk vissza ~ 0,05 M koncentrációjú NaOH-oldattal. Új beméréssel további két párhuzamos mérést is végezzünk.

A mérési eredményekből (külön-külön) számítsuk ki az előállított komplex összetételét és %-os NH_3 tartalmát! Az összetétel ismeretében számítsuk ki a hozamot a kiindulási Ni(II) só mennyiségére vonatkoztatva!

A komplex komponenseinek a kimutatása

Tegyük babszemnyi terméket kémcsőbe, adjunk hozzá 5 cm³ vizet, majd a kapott oldatot vegyük három részre. Az első részlethez adjunk egy pasztilla szilárd KOH-ot. Melegítsük fel óvatosan a csapadékos oldatot és mutassuk ki az ammónia jelenlétét a gáztérben megnedvesített indikátorpapírral és Nessler-Winkler reagenssel átitatott szűrőpapír darabkával. A második kémcsőben levő mintához adjunk dimetil-glioxim-oldatot. A harmadik oldatot savanyítsuk át 1 M HCl hozzáadásával, tegyük hozzá kevés diklór-metánt majd feleslegben klórosvizet és jól rázzuk össze a kémcső tartalmát. A jegyzőkönyvben foglaljuk össze és értelmezzük észleléseinket majd írjuk fel a végbemenő folyamatok rendezett egyenleteit!

Ellenőrző kérdések

1. Rajzolja fel a $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -ion szerkezeti képletét!
2. Ismertesse a $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ előállításának elvét, főbb lépéseit és írja fel a végbemenő folyamatok rendezett egyenleteit!

3. Milyen elektronszerkezeti okkal értelmezhető, hogy a zöld $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ionhoz, amely abszorpciós spektrumában három sáv látható (1120, 700 és 400 nm), ammóniát adva a $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ibolyaszínű oldatát kapjuk, amely ugyancsak három elnyelési sávval (890, 550 és 350 nm) rendelkezik?

4. Írja fel az alábbi folyamatok rendezett egyenleteit:

· Nessler-Winkler reagens és ammónia közötti reakció

· bromidion és klór reakciója

5. Rajzolja fel a bisz(bután-2,3-dioximáto)nikkel(II) szerkezeti képletét!

6. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ 20,65 mg-nyi mennyiségéhez $10,00 \text{ cm}^3$ 0,0496 M kénsavat adunk, majd a savfelesleget 0,0510 M NaOH-oldattal visszamérjük. A lúgoldat fogyása $12,80 \text{ cm}^3$. Számítsa ki a koordinálódott ammónia molekulák számát (x értékét) a nikkel komplexben! (atomtömegek: Ni 58,7; Br 79,9; N 14,0; H 1,0)

7. Hogyan értelmezhető, hogy $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ionhoz savat adva azonnal $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ képződik, míg $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ esetén látható változás nem tapasztalható?

5.2. Egy réz-oxalát komplex, a $\text{K}_2\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot d\text{H}_2\text{O}$ előállítása és jellemzése

A réz(II)-ion gyenge oxidálószernek tekinthető és mind Cu(I)-, mind Cu(II)-komplexek előállítására felhasználható. Mivel a rézion kémiai módosul a koordinálódó ligandumok jelenlétében, ebben a kísérletben egy réz-komplex előállításával és analízisének elvégzésével azt vizsgáljuk, hogy hogyan módosul a fémion kémiai az oxaláton, mint ligandum jelenlétében.

Kísérleti rész

150 cm^3 -es főzőpohárban oldjunk fel 3,0 g réz(II)-szulfát pentahidrárt 8 cm^3 forró vízben és adjunk az oldathoz 8,8 g kálium-oxalát monohidrárt 50 cm^3 forró vízzel főzőpohárban készített oldatát. Hagyjuk a reakcióelegyet szobahőmérsékletre hűlni, majd helyezzük jeges hűtőbe, hogy kb. 10°C -ra lehűljön. Szűrjük le a terméket Büchner-tölcséren, mossuk kevés jeges vízzel és levegőn teljesen szárítsuk meg. Mérjük le a termék tömegét!

Feladatok

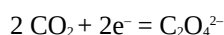
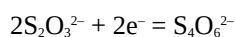
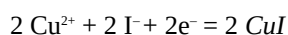
Az oxaláttartalom meghatározása

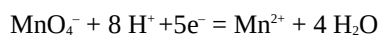
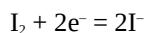
Mérjük ki analitikai mérlegen 150 mg körüli tömegű száraz komplexet, jegyezzük fel a pontos tömegét és egy titráló lombikban adjunk hozzá 50 cm^3 1,0 M kénsavat. Melegítsük forrásig az oldatot és titráljuk meg 0,02 M koncentrációjú KMnO_4 -oldattal. A titrálás kezdetén a komplex egy része oldatlan, ezért az oldat zavaros lehet, de feltisztul a titrálás végére. Szükség esetén melegítsük fel újra az oldatot a titrálás befejezése előtt. Jegyezzük fel a fogyást és ügyeljünk arra, hogy ne titráljuk túl a mintát.

A réztartalom meghatározása

A fenti megtitrált mintához, amely nem tartalmaz permanganátion-felesleget, lehűtés után adjunk 2,0 g szilárd NaI-ot és a képződő jódot titráljuk meg 0,05 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -oldattal. A halványsárga oldathoz (a titrálás befejezése előtt) adjunk keményítő indikátort, majd továbbtitrálás után, a liláskék szín elhalványodásakor 0,5 g KSCN-t. Összekeverés után a liláskék szín intenzitásának erősödése mutatja a CuI felületén adszorbeálódott jód felszabadulását. Fejezzük be a titrálást további mérőoldat óvatos adagolásával amikor egy fehér csapadékot tartalmazó szintelen mintához jutunk. Jegyezzük fel a fogyást. Végezzük el ismét az analízist és az eredményekből számítsuk ki a réz:oxalát arányt a mintában. Az eredmény alapján adjuk meg a , b , c és d értékét. Ehhez ismernünk kell a komplexbeli rézion oxidációs számát, amire a fenti kísérleti tapasztalatok már támpontot adtak. További tesztek a Minőségi elemzés részben találhatók.

Használjuk az alábbi főegyenleteket a végbemenő folyamatok rendezett egyenleteinek a felírására:





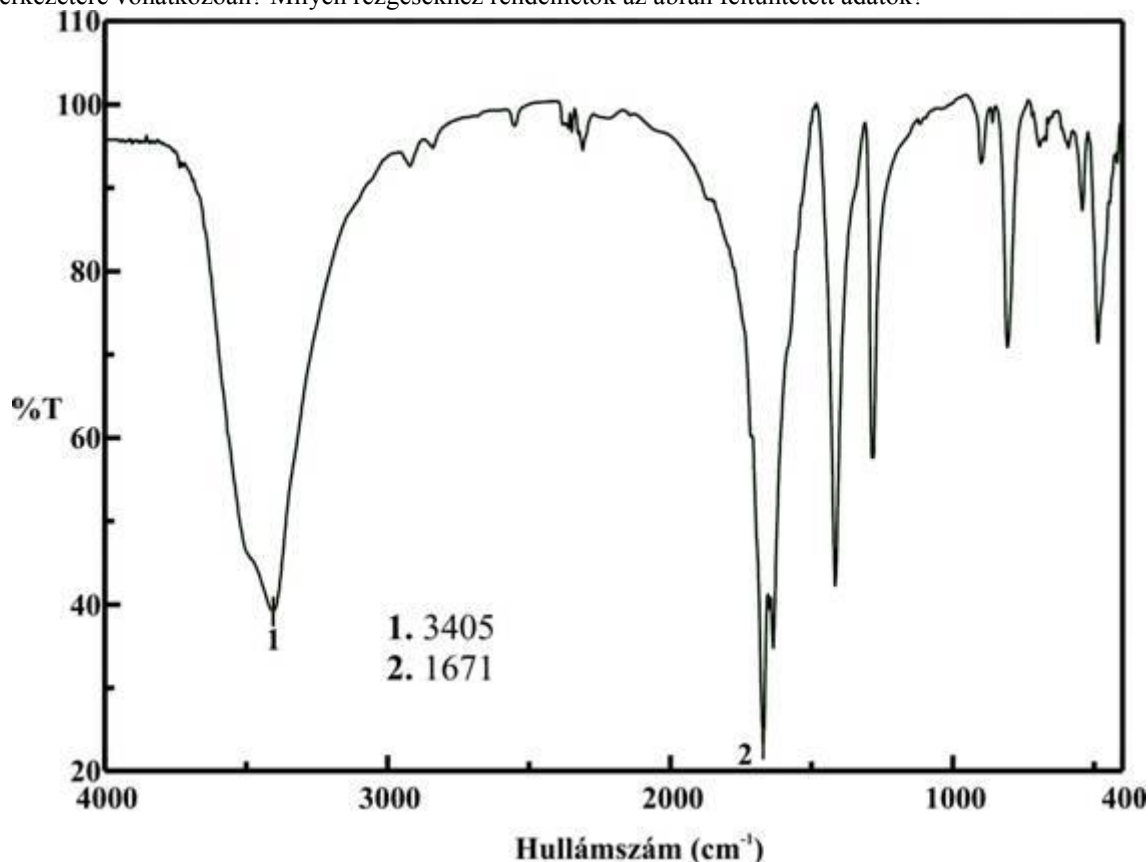
A komplex komponenseinek a kimutatása

A termék kis részéből készítsünk oldatot desztillált vízzel és adjunk hozzá néhány csepp 0,1 M NaI-oldatot. Mit észlelünk? Adjunk a mintához kloroformot és erősen rázzuk össze a kémcső tartalmát. Értelmezzük észleléseinket. Savanyítsuk meg a kémcső tartalmát 1 M kénsavval és újra rázzuk azt össze.

Végezzük el a fenti kísérleteket réz-szulfát oldattal is és hasonlítsuk össze tapasztalatainkat. Értelmezzük a különbségeket a komplexion szerkezete alapján.

Az IR spektrum analízise

Az 1. ábrán feltüntetett IR spektrum felhasználásával milyen következtetések vonhatók le a komplex szerkezetére vonatkozóan? Milyen rezgésekhez rendelhetők az ábrán feltüntetett adatok?



1. ábra: A $\text{K}_a\text{Cu}_b(\text{C}_2\text{O}_4)_c \cdot d\text{H}_2\text{O}$ IR spektruma

Ellenőrző kérdések

1. Írja fel az alábbi folyamatok rendezett egyenleteit:

- Oxálsav reakciója permanganáttal savas közegben
- Jód reakciója tioszulfáttal

2. Írja le a $\text{K}_a\text{Cu}_b(\text{C}_2\text{O}_4)_c \cdot d\text{H}_2\text{O}$ preparátum előállításának elvét és menetét!

3. $\text{K}_a\text{Cu}_b(\text{C}_2\text{O}_4)_c \cdot d\text{H}_2\text{O}$ -ból 186,6 mg-ot kénsavas közegben 0,0212 M KMnO_4 -oldattal titrá-lunk, a fogyás 21,1 cm^3 . Az így nyert mintához nátrium-jodidot adunk feleslegben, majd a kivált jódot 0,0510 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -oldattal titrálva a fogyás 10,9 cm^3 . Számítsuk ki a komplex pontos összetételét (a, b, c és d értékét), ha tudjuk, hogy benne a rézion oxidációs száma +2. (atomtömegek: K 39,1; Cu 63,5; C 12,0; H 1,0; O 16,0)

4. Hogyan értelmezhető az, hogy a $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -ion redoxireakcióba lép jodidionnal, míg az oxalátió feleslege jelenlétében nincs változás?

2. 5.3. Réz(I)-jodid (CuI) előállítása és vizsgálata

A réz(I)-jodid fontos kiindulási anyaga különböző rézorganikus vegyületeknek, amelyeket szerves kémiai átalakításokban lehet felhasználni. A CuI számos módszerrel előállítható, amelyek többsége azon alapszik, hogy réz(II)-sókat jodidion jelenlétében valamilyen redukálószerrel reagáltatunk. Ilyen módszer lehet például a réz(II)-szulfát és a kálium-jodid közötti reakció nátrium-tioszulfát jelenlétében.

A környezettudatosság, az ún. „zöld kémia” egyik célja az, hogy oly módon állítsunk elő anyagokat, hogy a folyamat során minél kevesebb hulladék illetve melléktermék keletkezzen, amelyek ártalmatlanítása ugyancsak környezetünk terhelését és felesleges költségeket jelentene. A mai gyakorlaton egy ilyen módszerrel fogunk réz(I)-jodidot előállítani. Az előállítás azon alapszik, hogy a CuI oldhatósága jelentősen különböző olyan vizes oldatokban, amelyek jodidion koncentrációja számottevően eltérő, ami a termék tisztítására használható fel. A kísérlet során nem keletkezik hulladék, mert mind a réz mind az alkáli-jodid feleslege teljesen visszanyerhető és újra felhasználható egy újabb előállításnál.

Speciális balesetvédelmi tudnivalók

A szilárd jó illékony, korrozív, mérgező és könnyen felszívódhat a bőrön keresztül. Kerülni kell a gőzeivel való huzamosabb ideig tartó érintkezést és a kísérlethez használjunk gumikesztyűt. A színes jódfoltokat néhány csepp töményebb nátrium-tioszulfát oldattal közömbösíthetjük.

Kísérleti rész

Helyezzünk egy 10×15 cm-es kémcsőbe egy kis mágneses keverőtestet, 0,5 g száraz jódot, 5,0 g nátrium-jodidot, 5 cm³ desztillált vizet és 1 csepp 4 M ecetsavat. Egy kb. 30 cm hosszú és 1 mm átmérőjű rézdrótot tekercseljünk fel az egyik végén, hogy majd beférjen a kémcsőbe, a másik végét pedig hajlítsuk meg, hogy megtartsa a mágneses keverőtest felett, ha a kémcsőbe lógatjuk. Mérjük le analitikai mérlegen a száraz tiszta drótot majd lógassuk a kémcsőben levő folyadékba. Melegítsük a kémcső tartalmát forró vízfürdőben 80-100 °C-on kevertetés mellett, amíg az oldat teljesen elszíntelenedik (kb. 15-20 perc). Ekkor vegyük ki a rézdrótot és az oldatot öntsük 25 cm³ jeges vízbe egy 50 cm³-es Erlenmeyer-lombikban. Ilyenkor a CuI azonnal kiválik. Hagyjuk állni a csapadékos oldatot időnkénti rázogató mellett mintegy 15 percig, szűrjük le a terméket egy kis Büchner tölcséren. Mossuk alaposan a CuI -ot vízzel majd acetonnal és levegőátszívással teljesen szárítsuk meg. Tegyük a száraz terméket egy ismert tömegű bemérőedénybe és mérjük le a tömegét analitikai mérlegen. Hasonló módon mossuk és szárítsuk meg a rézdrótot is majd ennek is mérjük újra a tömegét.

A termék kis részletéhez adjunk néhány csepp cc. HNO_3 -at, majd jegyezzük fel az észleléseinket. Igazolható-e a CuI komponenseinek a „megléte” ezzel az egyszerű módszerrel? A termék másik részletéhez adjunk kevés cc. NH_3 -oldatot és a megfigyeléseink alapján írjuk fel a végbemenő folyamat rendezett egyenletét. Hevítsünk óvatosan kevés CuI -ot egy száraz kisméretű kémcsőben, figyeljük meg a színváltozást, hagyjuk kihűlni a kémcsövet majd újra vizsgáljuk meg a réz(I)-jodid színét. Jegyezzük fel a tapasztalatainkat. Hogyan nevezzük az ilyen tulajdonságú anyagokat?

Feladatok

1. A rézdrót tömegcsökkenését figyelembe véve számítsuk ki a CuI -ra vonatkozó elméleti kitermelést majd a tényleges hozamot.
2. Miért adtuk az ecetsavat a reakcióelegybe? Írjuk fel a CuO valamint a $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ és az ecetsav közötti reakciók egyenleteit! Hány mg CuO távolítható el a drót felületéről egy 0,03 cm³ térfogatú 4 M koncentrációjú ecetsav cseppel? Írjuk fel a réz(II)-acetát, réz és nátrium-jodid között végbemenő reakció rendezett egyenletét.
3. Magyarázzuk meg, hogy szabad jó miért nem távozik a reakcióelegyből és kondenzálódik a kémcső felső hideg részén miközben a $\text{I}_2\text{--NaI--H}_2\text{O--Cu}$ rendszert melegítjük. Miért jelentős a CuI oldékonysága töményebb jodidion-tartalmú vizes oldatban?
4. Magyarázzuk meg, hogy miért inkompatibilis a réz(II) és a jodidion savas közegben, miközben eltarthatók ammóniás oldatban.

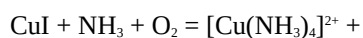
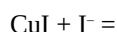
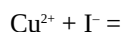
5. Véleménye szerint mi történik, ha trifenil-foszfint (PPh₃) adunk CuI diklórmétános szuszpenziójához?

Ellenőrző kérdések

1. Ismertesse a CuI előállításának elvét, lépéseit és a balesetvédelmi tudnivalókat!

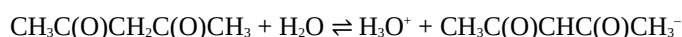
2. Egy 2,2363 g tömegű rézdrótot 502 mg jódot és 2,0 g kálium-jodidot tartalmazó vizes oldatba merítve kevertetünk az oldat teljes elszíntelenedéséig. A fémdarab tömege a reakció után 1,9999 g. Az oldatból vizes hígításra kivált szilárd anyag tömege szűrés, mosás és szárítás után 628,1 mg. Hány százalékos hozammal nyertük a réz(I)-jodidot? Cu: 63,5; I: 126,9.

3. Írja fel az alábbi folyamatok rendezett egyenleteit:

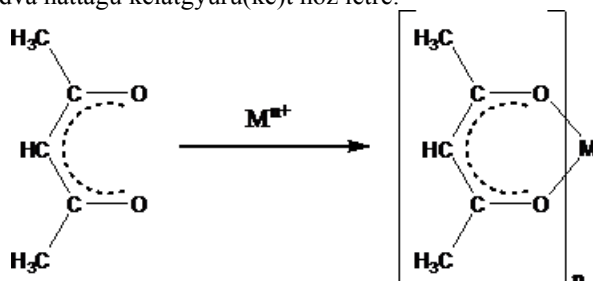


3. 5.4. Fém-acetilacetonát (M(CH₃C(O)CHC(O)CH₃)_x) komplexek előállítása és jellemzése

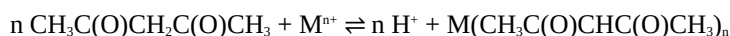
Az acetil-aceton (2,4-pentándion, H-acac) a β-diketonok tipikus képviselője, ami vizes oldatban gyenge savként viselkedik:



Az így képződő anion (acac⁻) számos fémionnal komplex vegyületeket képez, amelyekben a ligandum oxigén donoratomjaival koordinálódva hattagú kelátgyűrű(ke)t hoz létre:

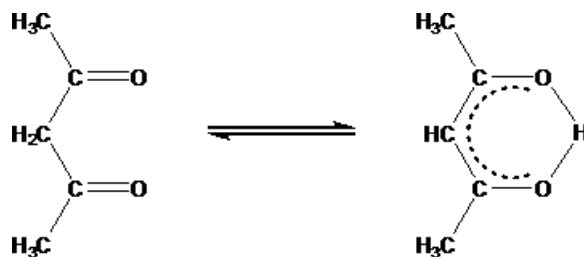


A fémkomplexek általában kristályos formában, semleges vegyületekként nyerhetők:



A komplexekben az MO₂C₃ egység síkalkatú (planáris) gyűrű, amely delokalizált π elektronokat tartalmaz így kissé aromás karakterűnek tekinthető. A M(acac)₃ összetételű komplexek oktaéderesek, a Cu(acac)₂ síknégyszetes míg a VO(acac)₂ tetragonális piramisos szerkezetű.

Az acetil-aceton apoláris oldószeres oldatában a diketo-forma egyensúlyban van a gyűrűs enolszerű formával (keto-enol tautomeria):



A gyűrűs tautomer forma a ligandum olyan komplexének tekinthető, amelyben az M^{n+} fémion helyét egy H^+ foglalja el.

Ebben a kísérletben néhány acetilacetont komplex előállítását és tisztítását, a komplexek vékonyréteg kromatográfiás elválasztását és azonosítását továbbá néhány NMR és MS spektrum értelmezését fogjuk elvégezni.

Speciális balesetvédelmi tudnivalók

Az acetilacetont, az etanol, toluol, ciklohexán és a petroléter tűzveszélyes anyagok. A velük való munkát fülke alatt nyílt lángtól távol végezzük. A vanádium-pentoxid, toluol és a diklór-metán mérgezőek.

Kísérleti rész

Fém-acetilacetónatok



Mérjük 3,0 g (3 cm^3 ; $\sim 0,03\text{ mol}$) acetilacetont egy 100 cm^3 -es Erlenmeyer-lombikba majd adjunk hozzá 40 cm^3 desztillált vizet és 8 cm^3 5 M NH_3 oldatot. Oldjunk fel egy 150 cm^3 -es Erlenmeyer-lombikban $3,0\text{ g Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ -t (5 mmol) 30 cm^3 hideg vízben és ehhez öntsük kis részletekben az acetilacetont folytonos rázogatózás közben. A szilárd anyagot tartalmazó reakcióelegy pH-ját állítsuk semlegesre szükség szerint cseppenként adagolt további 5 M-os NH_3 oldattal majd hagyjuk állni 15 percig. Szűrjük a krémszínű terméket Büchner tölséren és mossuk 100 cm^3 hideg vízzel majd levegőátszívással szárítsuk meg.

Mérjük le a termék tömegét és számítsuk ki a hozamot!

A komplex kb. $0,5\text{ g}$ -nyi mennyiségét kristályosítsuk át ciklohexánból. Ehhez óraüveggel lefedett magas főzőpoharat és vízfürdőt használjunk, és fülke alatt dolgozzunk. A kapott tűkristályos anyagot szűrjük Büchner tölséren, mossuk kevés hideg ciklohexánnal és 15 perces levegő-átszívással szárítsuk.



Tegyünk $2,5\text{ g}$ vanádium-pentoxidot (V_2O_5) egy főzőpohárba és adjunk hozzá 12 cm^3 $1:1$ hígítású kénsavat. Keveressük fülke alatt mágneses keverőn a szuszpenziót, majd adjunk hozzá óvatosan, részletekben 13 cm^3 96% -os etanolt. Tartsuk az elegyet $60-70\text{ }^\circ\text{C-on}$, kevertetés mellett, óraüveggel lefedve. $30-40$ perc alatt végbemegy a V_2O_5 redukciója, amit az oldat zöldülése majd kékülése mutat. Ha szükséges, további 5 cm^3 etanol adagolásával folytassuk a reakciót. Amikor az oldat már teljesen kék, szűrjük meg redős szűrőn, majd a forró oldathoz adjunk $6,5\text{ cm}^3$ acetil-acetont. A lehűlt oldatot óvatosan semlegesítsük 10 g vízmentes Na_2CO_3 60 cm^3 vízzel készült oldatával. (Erős szén-dioxid fejlődés!) A reakcióelegyet hűtsük $0\text{ }^\circ\text{C-ra}$, majd a kicsapódó kék színű nyersterméket szűrjük le $G3$ -as üvegszűrőn, mossuk $2 \times 10\text{ cm}^3$ jeges vízzel és szárítsuk meg levegőátszívással kevertetés mellett.

Egy kis Erlenmeyer-lombikban kb. $0,5\text{ g}$ száraz komplexet oldjunk 8 cm^3 diklórmétánban melegítés mellett, majd – ha szükséges – tölsérbe tett kis vattacsomón szűrjük az oldatot egy másik Erlenmeyer-lombikba. Adjunk hozzá 20 cm^3 petrolétert (fp. $40-60\text{ }^\circ\text{C}$) majd 10 perces állás után szűrjük a terméket üvegszűrőn. Mossuk a kristályokat $2 \times 5\text{ cm}^3$ petroléterrel és levegőátszívással szárítsuk meg. A komplex röntgenszerkezetéről készült animáció itt látható: [link](#)



Adjunk egy 150 cm^3 -es Erlenmeyer-lombikban levő $2,8\text{ g CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($0,01\text{ mol}$) 10 cm^3 vízzel készült oldatához $1,05\text{ g Na}_2\text{CO}_3$ ($0,01\text{ mol}$) főzőpohárban készített 10 cm^3 vizes oldatát majd 5 cm^3 ($0,05\text{ mol}$) acetil-acetont. Hevítsük a keveréket fülke alatt melegítés közben kb. $80\text{ }^\circ\text{C-ra}$ vízfürdőn és kis részletekben és rázogatózás közben adjunk hozzá 15 cm^3 10% -os H_2O_2 oldatot. A H_2O_2 beadagolása kb. 10 percet vesz igénybe. Rázogassuk a reakcióelegyet további 15 percig majd hűtsük jégbe 30 percre. Szűrjük Büchner tölséren a sötétzöld terméket és mossuk kevés hideg vízzel majd szárítsuk meg $100\text{ }^\circ\text{C-on}$ szárítószekrényben.

Mérjük le a termék tömegét számítsuk ki a hozamot!

Egy kis Erlenmeyer-lombikban kb. $0,3\text{ g}$ száraz komplexet oldjunk 10 cm^3 toluolban vízfürdőn való melegítés mellett majd tölsérbe tett kis vattacsomón szűrjük a sötétzöld oldatot egy másik Erlenmeyer-lombikba.

Melegítsük fel ismét az oldatot és adjunk hozzá 10 cm³ forró petrolétert. Szobahőmérsékletre való hűtés után jeges hűtéssel tegyük teljessé a kristálykiválást. Szűrjük a terméket, mossuk kevés petroléterrel és szárítsuk meg.

Értelmezzük a H₂O₂ szerepét és írjuk fel a végbemenő folyamatok egyenleteit!

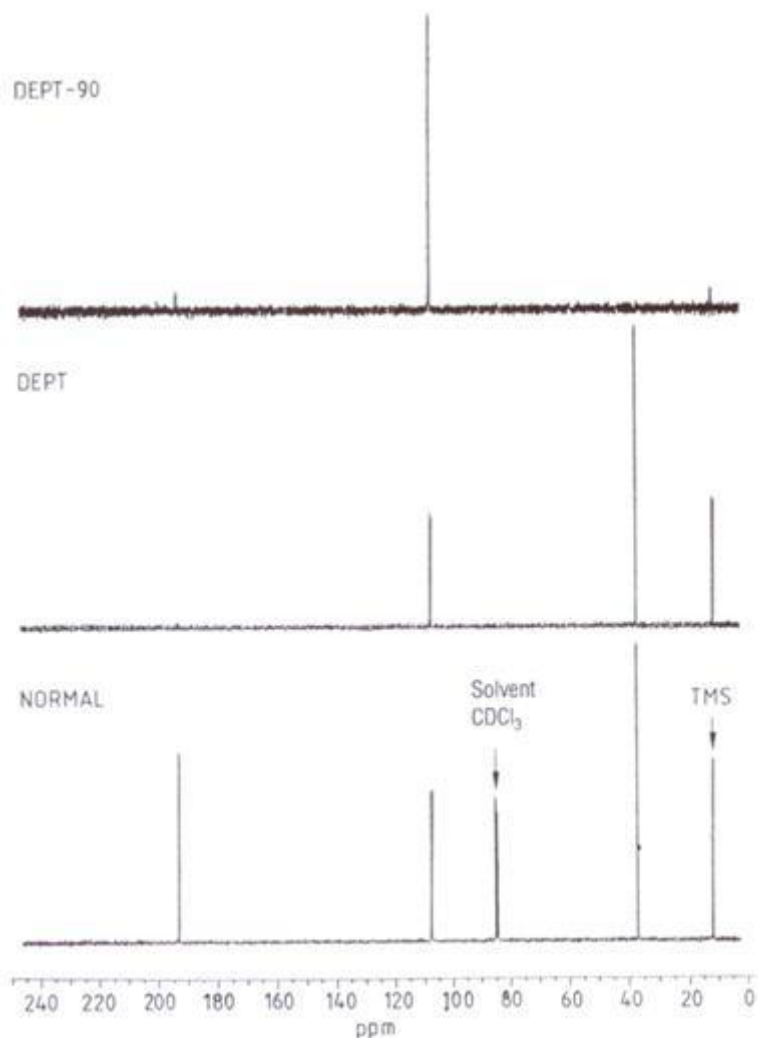
Fém-acetilacetonát komplexek VRK vizsgálata

A kapott fém-acetilacetonát oldatokból és az ismeretlenből cseppentsen fel VRK lemezre úgy, hogy 2 mm-mél kisebb átmérőjű foltok keletkezzenek. Felcseppentés után szárítsa a foltokat és VO és Cu minta esetén többször is ismételje a mintafelvitelt! Futtassa a mintákat CH₂Cl₂/MeOH 99:1 elegyben majd számítsa ki a tiszta minták R_f értékeit és határozza meg az ismeretlen összetételét! Hogyan lehetne az alumínium komplex R_f értékét meghatározni?

A fém-acetilacetonátok NMR spektrumai

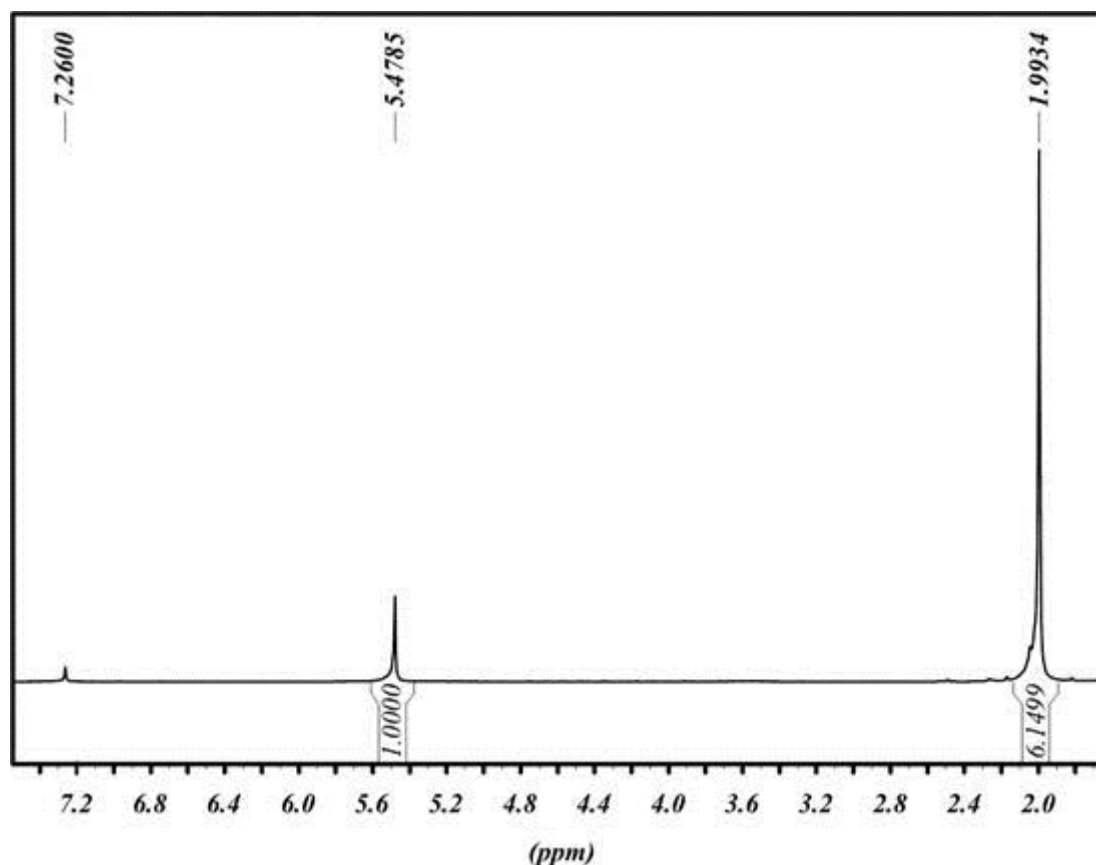
Ebben a feladatban a diamágneses Al(CH₃C(O)CHC(O)CH₃)₃ és az acetilaceton ligandum ¹H- és ¹³C-NMR spektrumainak vizsgálatát és jelhozzárendelését végezzük el.

A normál ¹³C spektrumban valamennyi típusú szén környezet (CH₃, CH₂, CH és kvaterner C) látható. A DEPT spektrumban a kvaterner C jele el van nyomva, a CH₂ jele fordított állású, míg a DEPT-90 spektrumban csak a CH-hoz tartozó jel látható. Ily módon tehát mind a négyféle szén környezet azonosítható.



2. ábra: Az Al(CH₃C(O)CHC(O)CH₃)₃ ¹³C-NMR spektruma

Vizsgáljuk meg először az Al(acac)₃ ¹³C-NMR spektrumát és végezzük el a jelhozzá-rendeléseket tudva, hogy a komplexekben mindhárom acac ligandum szimmetrikus és ekvivalens.



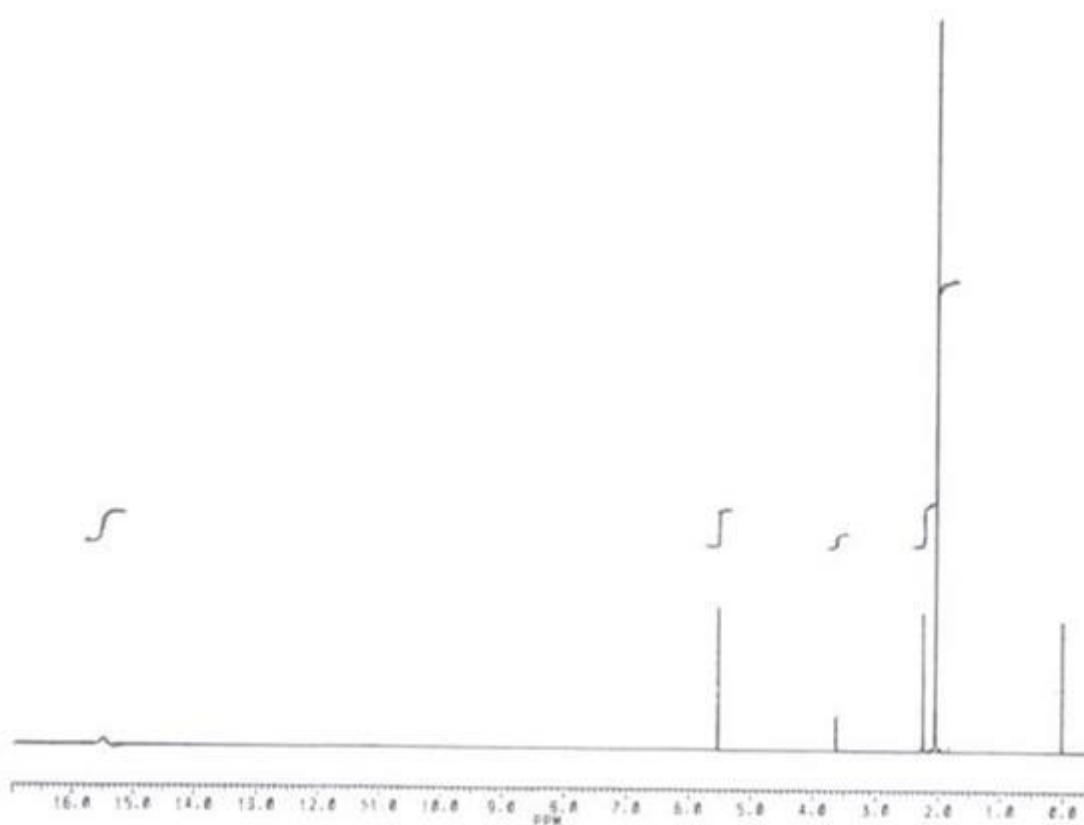
3. ábra: Az $\text{Al}(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3)_3$ ^1H -NMR spektruma CDCl_3 -ban

Ezután tegyük meg a jelek azonosítását az $\text{Al}(\text{acac})_3$ ^1H -NMR spektrumában.

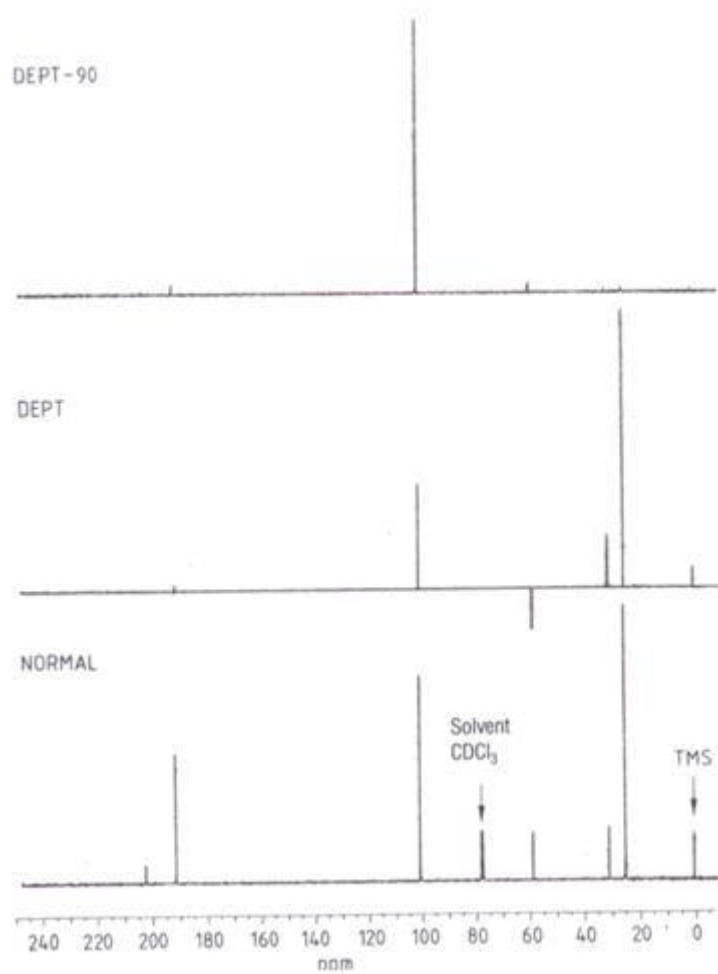
Az acetilaceton oldatában mind a keto mind az enol forma jelen van. Mivel a ligandum enol formája az acac H^+ komplexeként is felfogható így feltételezhető hogy a ^1H - és ^{13}C -NMR spektruma hasonlóságot mutat az $\text{Al}(\text{acac})_3$ -éval. Először a ^{13}C -NMR spektrumban keressük meg az enol forma jeleit az Al komplex spektrumával való összehasonlítás alapján majd azonosítsuk a keto formához tartozó rezonanciákat. Végül, hasonló módon, végezzük el ezt a ^1H -NMR spektrum jeleivel is és számítsuk ki a keto:enol arányt.

Az acetilacetonátok IR spektrumai

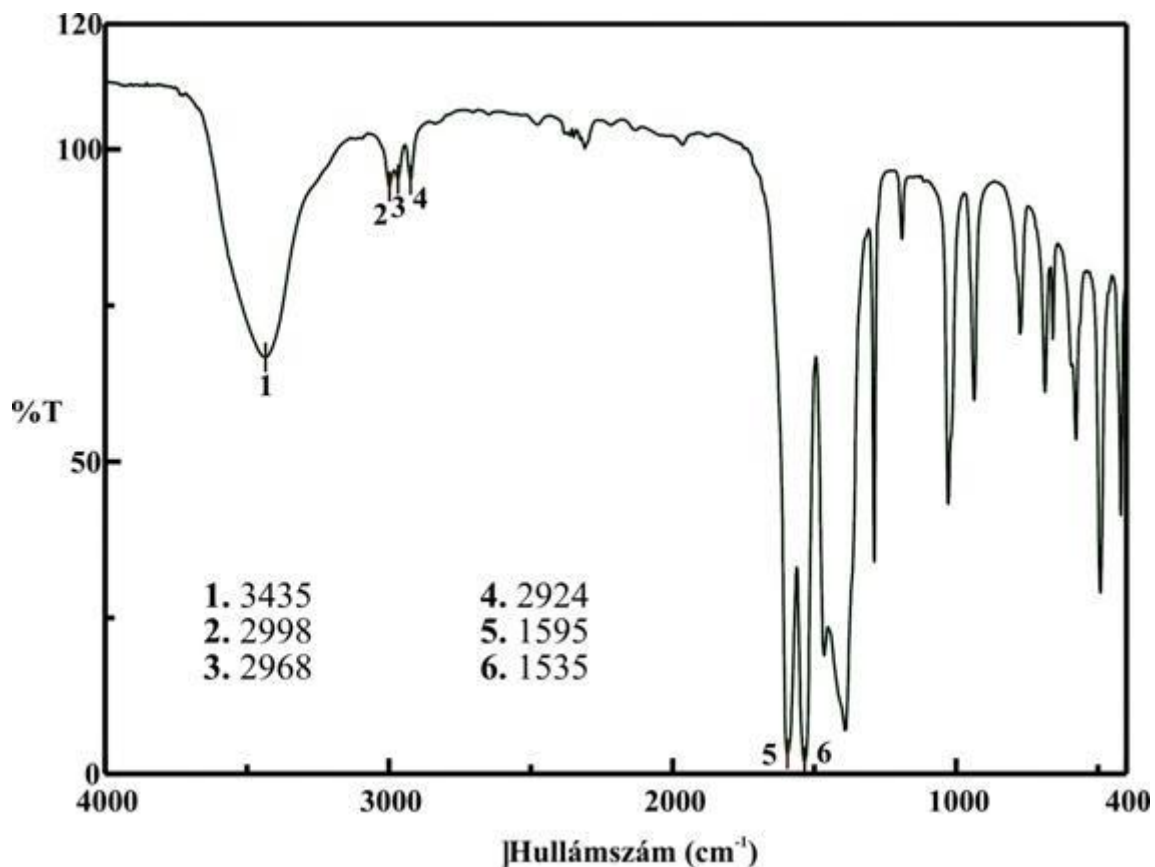
Tanulmányozzuk a 6. és 7. ábrán feltüntetett, az $\text{Al}(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3)_3$ -ra valamint a $\text{Co}(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3)_3$ -ra vonatkozó IR spektrumokat! Véleménye és eddigi ismeretei szerint milyen rezgésekhez rendelhetők az ábrákon beszámozott sávok?



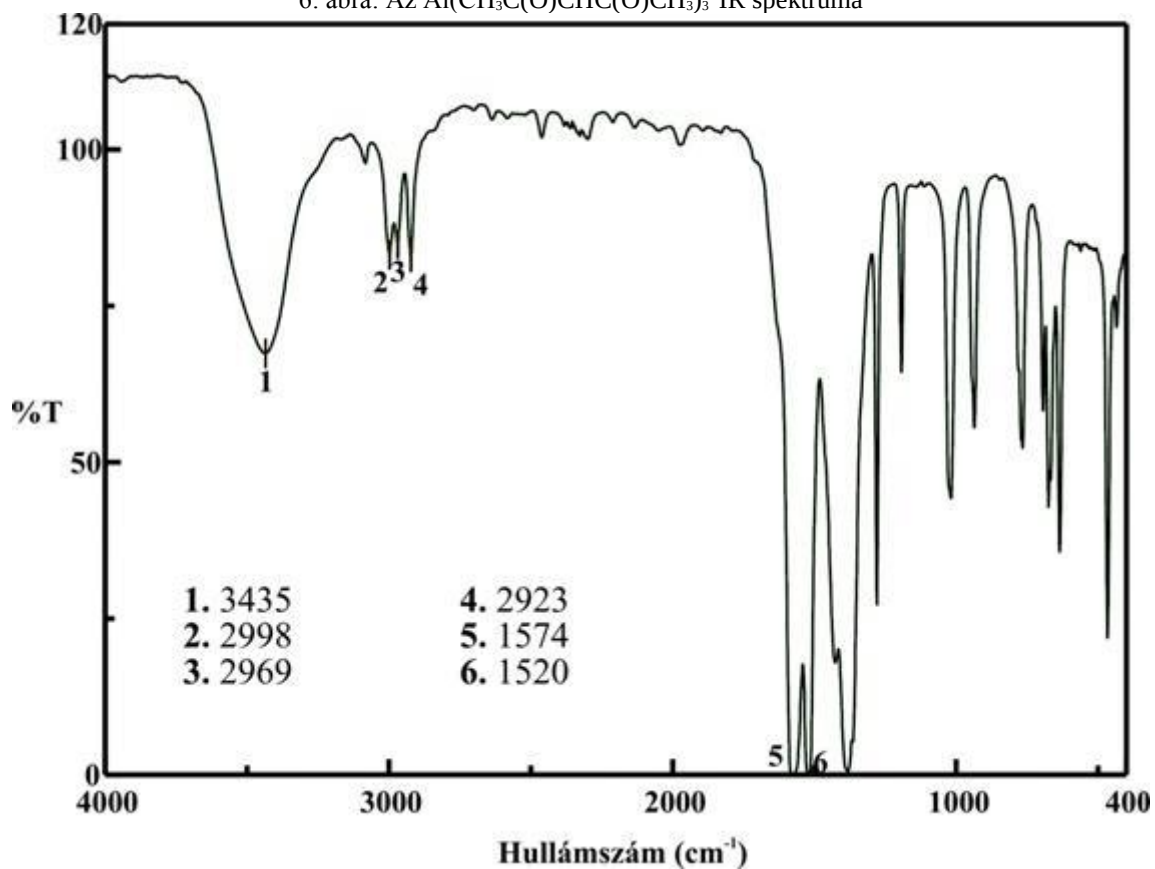
4. ábra: A $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ^1H -NMR spektruma CDCl_3 -ban



5. ábra: A $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ^{13}C -NMR spektruma



6. ábra: Az $\text{Al}(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3)_3$ IR spektruma



7. ábra: A $\text{Co}(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3)_3$ IR spektruma

MS spektrumok

Az acetilaceton tömegspektrumában a következő jelek láthatók:

m/z	r.i. (%)
100	67
85	89
72	8
59	8
43	100

Azonosítsuk az m/z 100, 85, 72 és 43 értékekkel jellemezhető ionokat és javasoljunk szerkezetet nekik! Mi lehet a szerkezete az m/z = 59-nél észlelhető ionnak?

Az Al(acac)₃ tömegspektruma a következő jeleket tartalmazza:

m/z	r.i. (%)
324	4
226	17
225	100
143	10
141	17
127	5
126	6
43	18

Azonosítsuk a 324-es, 225-ös, 126-os és 43-as csúcsokat! Javasoljunk összetételt az m/z = 226, 141 és 127-nél jelentkező ionoknak! Mi lehet a szerkezete az m/z = 143-nál megjelenő ionnak, ha az összetétele [C₅H₈AlO₃]⁺?

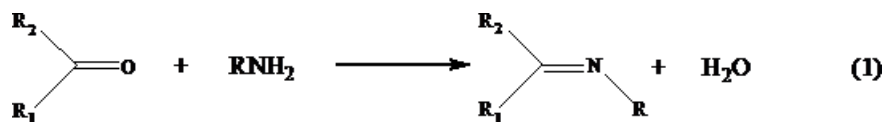
Ellenőrző kérdések

- Rajzolja fel az acetyl-aceton keto és enol formájának, továbbá az Al(acac)₃ és a VO(acac)₂ szerkezeti képletét!
- Ismertesse a Co(acac)₃ és VO(acac)₂ előállításának elvét, lépéseit és írja fel a végbemenő folyamatok rendezett egyenleteit!
- Írja fel az alábbi folyamatok rendezett egyenleteit:
$$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}^+ = \text{VO}^{2+} + \text{CH}_3\text{CHO} +$$

Co(acac)₃ képződése
- Mi a szerepe az NH₃-nak illetve a Na₂CO₃-nak a fém-acetilacetonátok előállítása során?
- Az Al(acac)₃¹H-NMR spektrumában két szingulett található 2,0 és 5,5 ppm értékeknél. Értelmezze a spektrumot! Mennyi a két jel intenzitásaránya? Miért?
- Hogyan detektálna a szintelen Al(acac)₃-at egy VRK-s elválasztás során?
- Azonosítsa az Al(acac)₃ MS spektrumában az alábbi m/z értékkel jellemezhető csúcsokat: 324, 225, 126, 43!
- Ismertesse a fémkomplexek előállításának balesetvédelmi tudnivalóit!

4. 5.5. Schiff-bázis ligandumok Ni(II)-komplexei

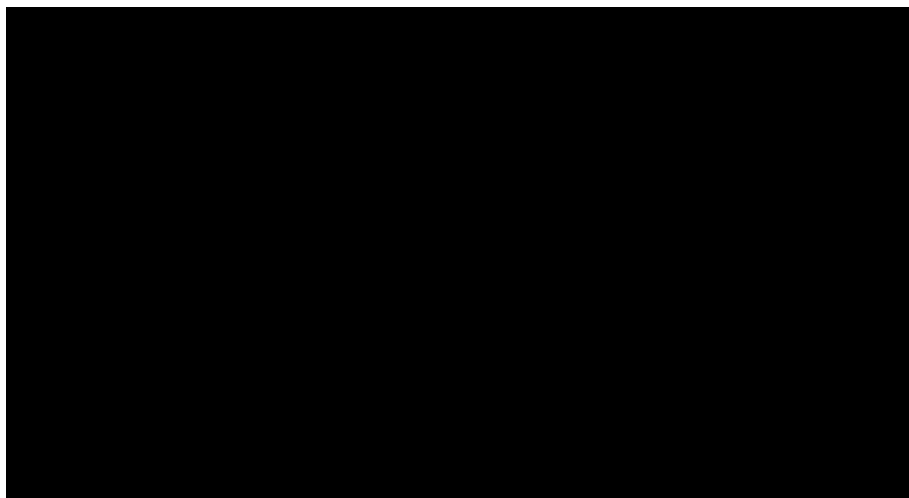
Aldehyde vagy ketonok primer aminokkal való kondenzációs reakciójában vízkilépés közben iminek képződnek az (1) egyenlet alapján.



A képződött termékben a nitrogénen egy nemkötő elektronpár található, amely ily módon Lewis-bázisként viselkedve komplexvegyületek képzésére alkalmas átmenetifém-ionokkal. Az első, irodalomból ismert ilyen komplexet Ettling közölte 1840-ben, aki a szalicilaldehid és ammónia reakciójával képződő ligandum réz komplexét állította elő. Azonban Schiff volt az, aki 1869-ben megállapította, hogy a vegyület 1:2 fémion-ligandum arányt tartalmaz, és akiről később az azometin molekularészletet tartalmazó szerves vegyületeket elnevezték.

Az azóta eltelt időben nagyszámú olyan fémkomplexet állítottak elő és jellemeztek, amelyek Schiff-bázis ligandumot tartalmaznak. Az ilyen típusú vegyületek fontos szerepet játszottak a modern koordinációs kémia fejlődésében, egyebek mellett a makrociklusos ligandumok megismerésében. Ugyancsak a segítségükkel vált lehetővé annak a felderítése, hogy a szterikus kölcsönhatások hogyan befolyásolják a komplexek geometriáját. Egy további nagy területet jelent a biológiai rendszerek (pl. hem, B₁₂ vitamin) modellezésére használt Schiff-bázis komplexek alkalmazása.

A Schiff-bázis komplexek előállítására két általános módszer használható. Az első során először a ligandumot állítják elő, majd ezt reagáltatják a megfelelő fémionnal. A második módszer során a ligandum előállításához a komponensek kondenzációs reakcióját és a fémionnal való komplexképződési reakciójukat egyszerre (*in situ*), egy lépésben hajtják végre. Olyan ligandumok is léteznek, amelyeket kizárólag a fémion jelenlétében megvalósított ún. „templát” reakcióval lehet előállítani. Egyes templát reakciók során feltehetően az egyik vagy mindkét ligandum prekursor koordinációja megvalósul a fémkomplexben és így a központi fémion kulcsszerepet játszik a reakcióba lépő komponensek térbeli elrendezésében és a Schiff-bázis ligandum képződésében. Templát reakcióra példaként említhető az 1,8-diaminonaftalén és a pirrol-2-aldehid közötti reakció, amely során, levegőn, fémion távollétében egy heterociklus képződik. Ni(II)-ion jelenlétében azonban egy, az előzőtől eltérő nyítláncú négy nitrogén donoratomot tartalmazó termék (illetve Ni(II)-komplexe) állítható elő:



Az alábbi kísérletekben pirrol-2-aldehidből és diamino-propánból származtatható két, nyítláncú, egymással izomer, négy nitrogén donoratomot tartalmazó ligandumok Ni(II) komplexeit fogjuk előállítani különböző módszerek alkalmazásával, majd ¹H-NMR, MS és IR módszerekkel tanulmányozzuk a képződő vegyületek szerkezetét.

Speciális balesetvédelmi tudnivalók

A kísérletben használt bármely vegyszer bőrre kerülése esetén bő vízzel mossunk kezét. Az 1,2-diaminopropán és 1,3-diaminopropán korrozív és mérgező anyagok. Az etanol és petroléter tűzveszélyesek csak nyílt lángtól távol melegíthetők.

Kísérleti rész

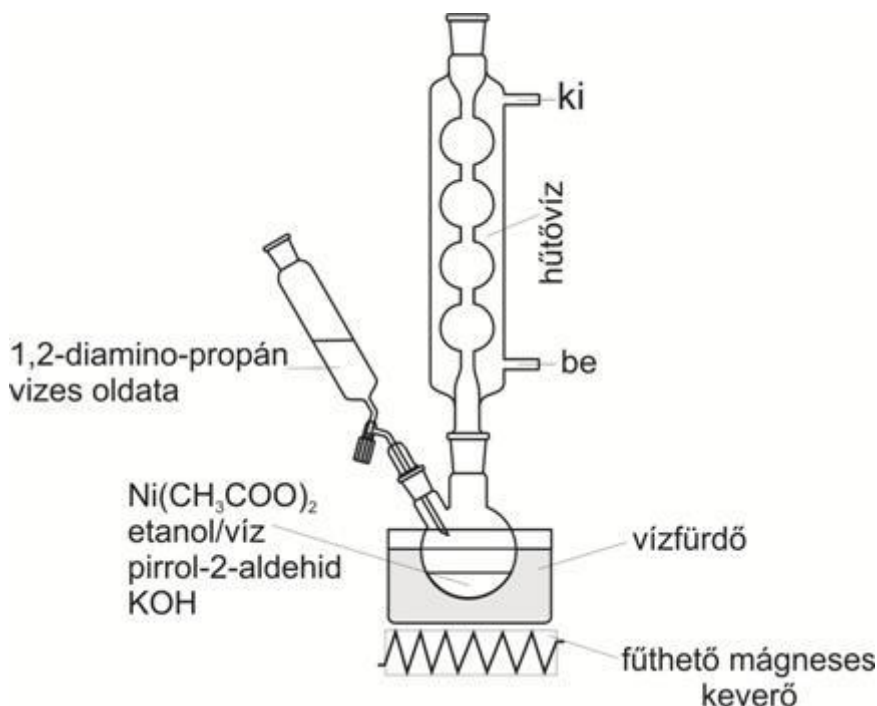
1,3-diamino-propánból és pirrol-2-aldehidből képződő Schiff-bázis előállítása

A következő kísérletet fülke alatt végezzük. Oldjunk fel pirrol-2-aldehydet (0,67 g, 7,0 mmol) etanolban (5 cm³) egy 25 cm³-es csiszolatos körtelombikban és adjunk az oldathoz 1,3-diaminopropánt (0,30 cm³). Forraljuk az oldatot visszafolyós hűtő alkalmazásával 3-4 percig egy vízfürdőn majd állítsuk jégbe a lombikot. Ha a reakcióelegy megszilárdult szűrjük ki a terméket G3-as üvegszűrőn és mossuk 3-5 cm³ dietiléterrel. Az anyalúgból, ami az éteres mosófolyadékot tartalmazza, további termék válhat ki szintelen tük formájában. Ha a reakcióelegy folyadék marad pároljuk szárazra rotációs vákuumbepárlón, majd szárítsuk tovább vákuumban. A kapott szilárd anyag spatulával eltávolítható a lombikból. Mérjük le a tömegét és számítsuk ki a hozamot!

A Schiff-bázis Ni(II) komplexe

Egy 100 cm³-es Erlenmeyer-lombikban oldjuk fel a fenti ligandum 0,5 g-ját 10 cm³ meleg etanolban és kis részletekben, rázogatas közben adjuk hozzá 0,5 g Ni(OCOCH₃)₂·4H₂O 10 cm³ vízzel kis főzőpohárban készített oldatát. Ilyenkor téglavörös csapadékos elegy képződik. Adjuk az elegyhez 0,2 g Na₂CO₃ 5 cm³ vízzel készített oldatát (kis főzőpohár) és rázogassuk az elegyet 5 percig. Szűrjük ki a nyersterméket az előzőleg használt és etanollal kiöblített üvegszűrőn, majd mossuk a komplexet 2-4 cm³ 50 %-os etanollal. Oldjuk fel egy Erlenmeyer-lombikban a szilárd komplexet 40 cm³ CH₂Cl₂-ben majd kevés MgSO₄-tal vízmentesítsük az oldatot. 30 perc vagy szükség szerint hosszabb idő elteltével szűrjük ki a szárítószert redős szűrőn, és kevés CH₂Cl₂-vel öblítsük le. A tiszta oldat felfogására egy 150 cm³-es csiszolatos gömb lombikot használjunk. Adjunk 40 cm³ petrolétert (fp. 80-100 °C) vagy hexánt az oldathoz és szobahőmérsékleten pároljuk be rotációs vákuumbepárlón kezdődő kristálykiválásig. Szűrjük ki a vörös színű terméket a korábban használt üvegszűrőn, szárítsuk meg levegőn, mérjük meg a tömegét és számítsuk ki a hozamot. Regisztráljuk a termék IR (KBr), MS és ¹H-NMR spektrumát! A komplex röntgenszerkezetéről készült animáció itt látható: [link](#)

Az 1,2-diamino-propán és a pirrol-2-aldehyd templát reakciója Ni(II) jelenlétében

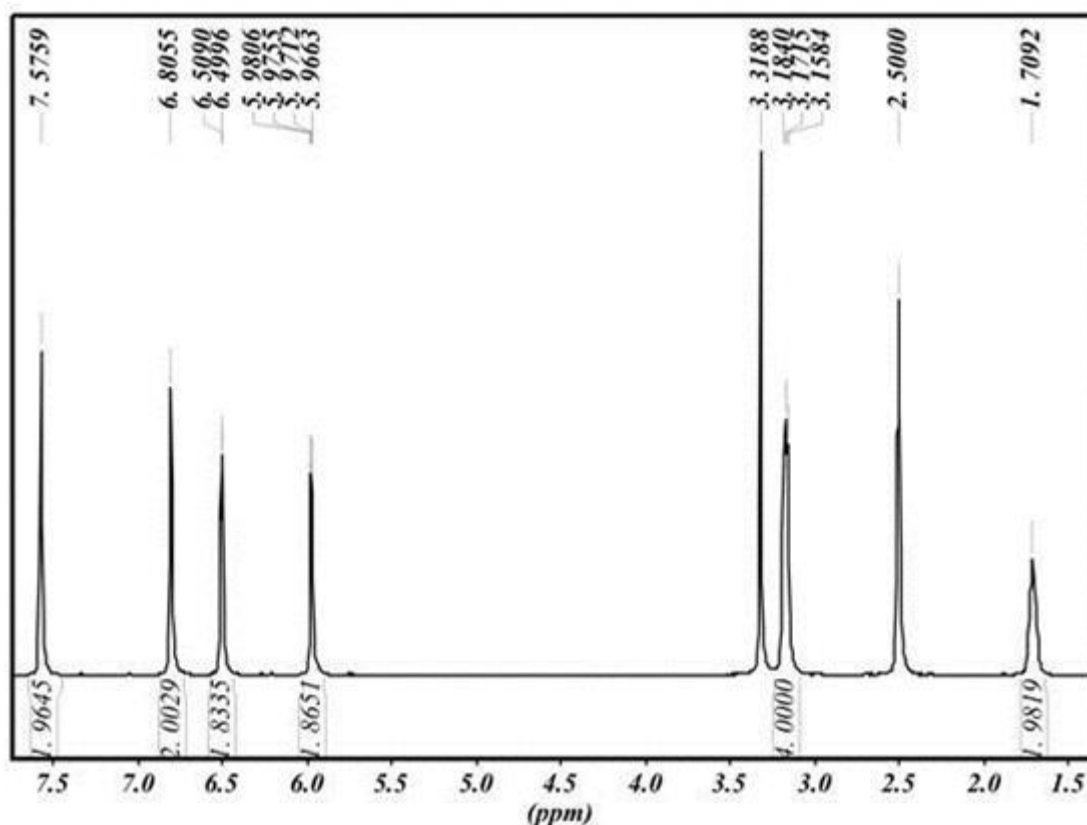


Szereljük össze fülke alatt egy 100 cm³-es kétnyakú gömb lombikot, egyik csiszolatában visszafolyó hűtőt, a másik csiszolatában csepegtető tölcserű tartalmazó reakcióedényt. Tegyük 50 cm³ 50 % (v/v)-os etanolt, 0,67 g pirrol-2-aldehydet, 0,89 g Ni(OCOCH₃)₂·4H₂O-t és egy mágneses keverőt a lombikba. Melegítsük fel a reakcióelegyet vízfürdőn, míg a nikkel-acetát nagy része oldatba megy, majd adjunk hozzá 0,39 g KOH 5 cm³ vízzel készült oldatát. Tegyük 0,30 cm³ 1,2-diamino-propán 20 cm³ vízzel készített oldatát a csepegtető tölcserűbe. Adjuk ezt az oldatot cseppenként, kb. 20 perc alatt a lombikbeli forrásban levő reakcióelegyhez. Ezután adjunk 10 cm³ vizet a lombikba és hagyjuk lehűlni a tartalmát. Szűrjük ki a narancssárga nyersterméket egy Büchner tölcserűvel finom porúsú szűrőpapírral és mossuk 2-3 cm³ 50 %-os etanollal. Oldjuk fel a szilárd anyagot egy 150 cm³-es Erlenmeyer-lombikban kb. 20-30 cm³ CH₂Cl₂-ben majd kevés MgSO₄-tal vízmentesítsük az oldatot. A szárítószert legalább 30 percig alkalmazzuk. Szűrjük ki redős szűrőn a szárítószert, és kevés CH₂Cl₂-vel öblítsük le. A tiszta oldatot egy csiszolatos gömb lombikban fogjuk fel. Adjunk 40 cm³ petrolétert (fp. 80-100 °C) vagy hexánt az oldathoz és szobahőmérsékleten pároljuk be rotációs vákuumbepárlón

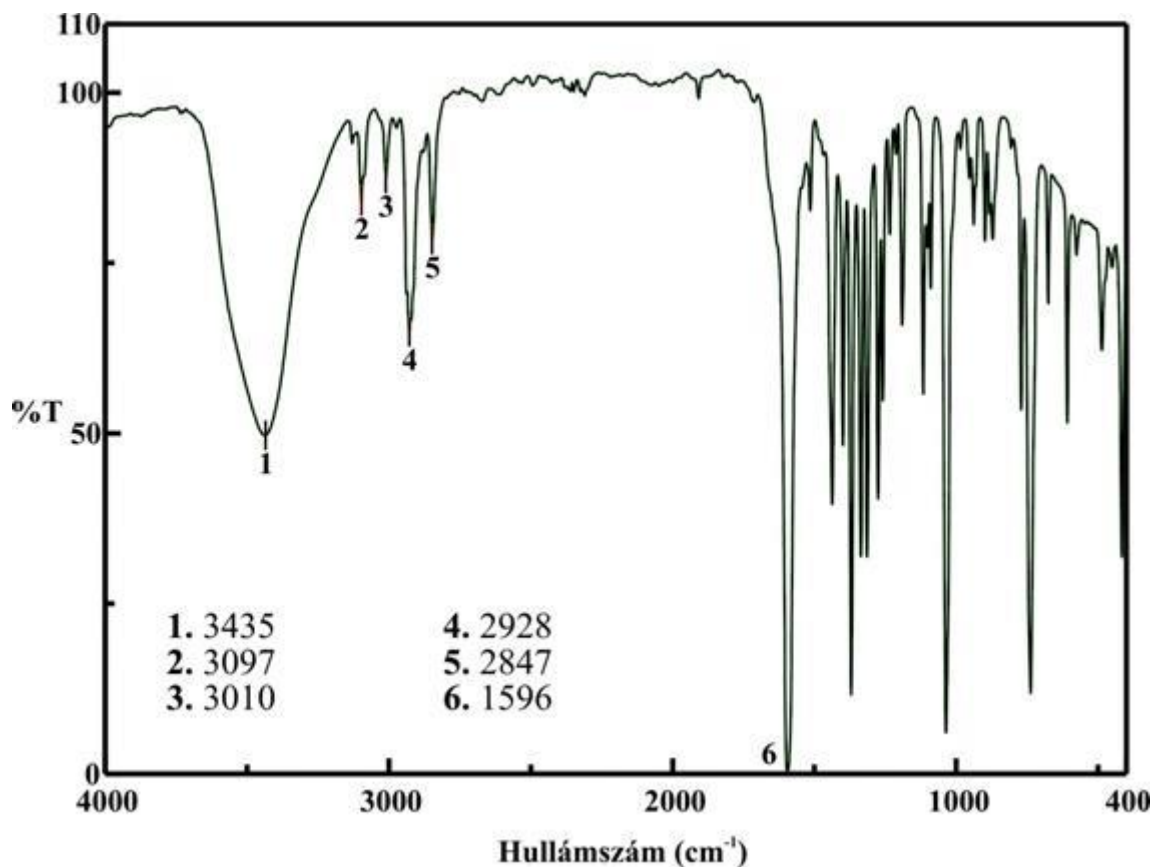
kezdődő kristálykiválásig. Szűrjük ki a terméket, szárítsuk meg levegőn, mérjük meg a tömegét és számítsuk ki a hozamot. Regisztráljuk a termék IR (KBr), MS és ^1H -NMR spektrumát! Egy szimmetrikus, hasonló nikkel(II)-komplex röntgenszerkezetéről készült animáció itt látható: [link](#)

Feladatok

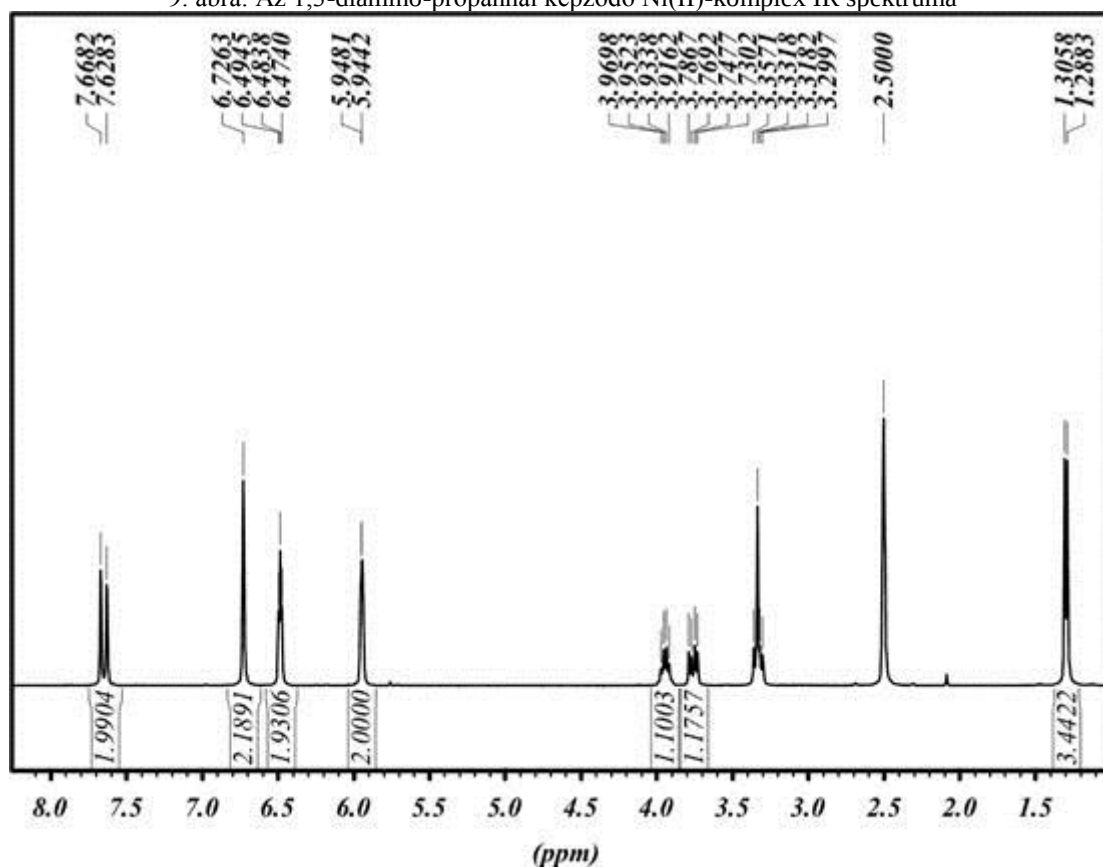
1. Tanulmányozzuk a kapott IR spektrumokat. Az $>\text{N-H}$ kötések a $3000\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$, míg a $>\text{C=N-}$ kötések az $1550\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományban hoznak létre rezgési sávokat (ν_{NH} illetve $\nu_{\text{C=N}}$). A két előállított Ni-komplex esetén milyen IR bizonyíték támasztja alá a ligandumok fémionhoz való koordinálódását?
2. Foglaljuk táblázatba az MS spektrumok legnagyobb intenzitású csúcsait és tegyünk javaslatot a fragmensek összetételére! Mi okozhatja, hogy mindkét nikkel komplex esetén $m/z = 284$ -nél és 286 -nál is megfigyelhetők csúcsok? Milyen különbséget mutat a két komplex spektruma?
3. Rajzoljuk fel a két nikkel komplex szerkezetét! Rendeljük hozzá a 360 MHz -en felvett ^1H -NMR spektrumok kémiai eltolódás értékeit a megfelelő protonokhoz és ahol lehet, számítsuk ki a csatolási állandók értékeit! Értelmezzük a spektrumokat figyelemmel a két nikkel komplex szerkezeti izomériájára!
4. Magyarázzuk meg a $3\text{--}4\text{ ppm}$ tartományban megjelenő kémiai eltolódás értékek multiplicitását azon Ni komplex esetén, amelyet az 1,2-diamino-propánból nyertünk.



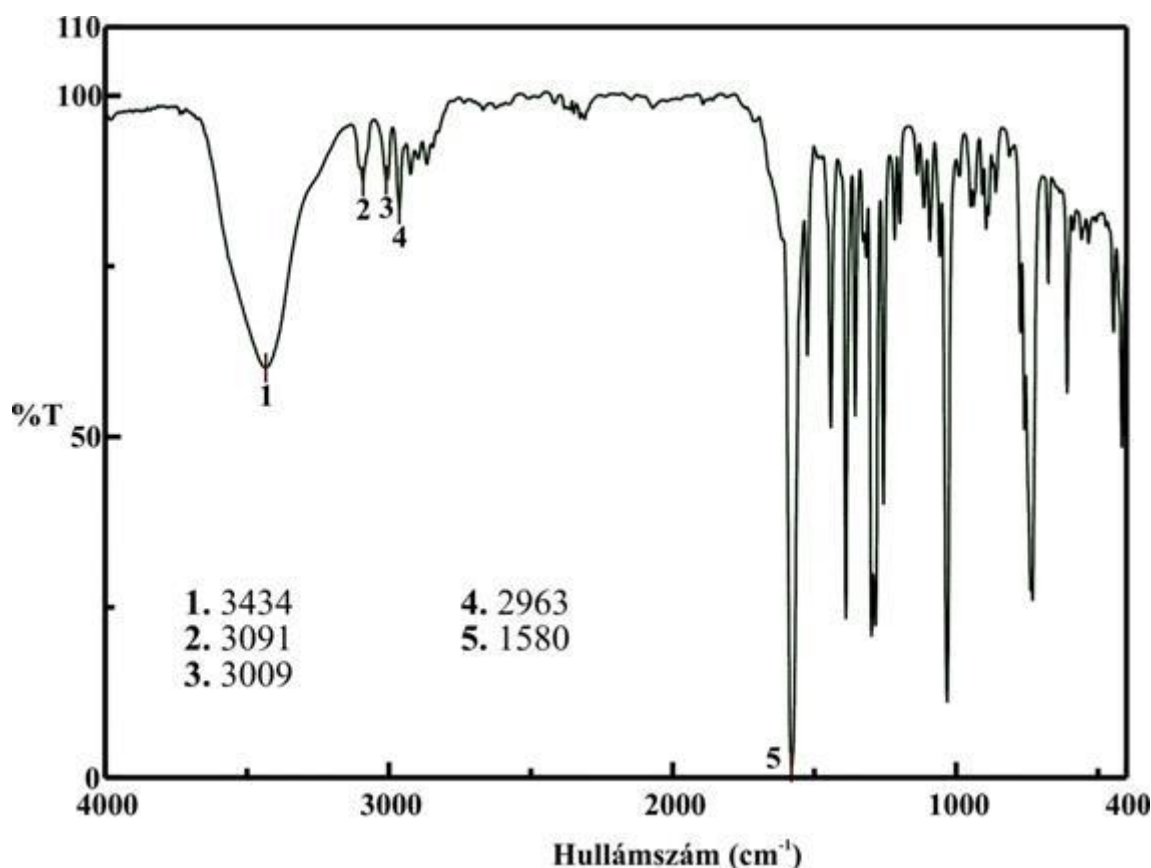
8. ábra: Az 1,3-diamino-propánnal képződő Ni(II)-komplex ^1H -NMR spektruma DMSO-ban



9. ábra: Az 1,3-diamino-propánnal képződő Ni(II)-komplex IR spektruma



10. ábra: Az 1,2-diamino-propánnal képződő Ni(II)-komplex ¹H-NMR spektruma DMSO-ban



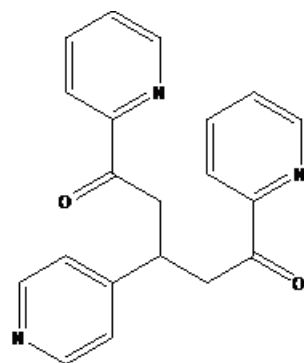
11. ábra: Az 1,2-diamino-propánnal képződő Ni(II) komplex IR spektruma

Ellenőrző kérdések

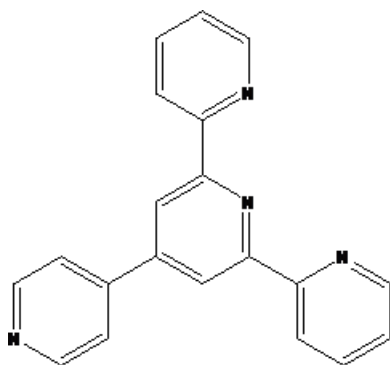
1. Mit értünk templát reakción?
2. Rajzolja fel a fel a pirrol-2-aldehidből és 1,3-diamino-propánból képződő Schiff-bázis Ni^{2+} komplexének a szerkezetét! Milyen geometrájú a fémion környezete?
3. Ismertesse a pirrol-2-aldehidből és 1,3-diamino-propánból képződő Schiff-bázis Ni^{2+} komplexének előállítási lépéseit.
4. Ismertesse a pirrol-2-aldehidből és 1,2-diamino-propánból képződő Schiff-bázis Ni^{2+} komplexének előállítási lépéseit.
5. Ismertesse a két Ni^{2+} komplex előállításának balesetvédelmi tudnivalóit.

5. 5.6. Egy 2,2': 6',2''-terpiridin komplex: fémion által irányított reaktivitás

A 2,2'-dipiridil vagy a 2,2':6',2''-terpiridin már régóta jelentős ligandumok a koordinációs kémiában. Átmenetifém komplexeik fotokémiai és fotofizikai tulajdonságait részletesen tanulmányozták. Újabban ezeknek a ligandumoknak olyan származékait fejlesztették ki, amelyek fémkomplexeiben a fémcentrum fotokémiai és redoxi tulajdonságai a ligandumokon levő szubsztituensekkel finomszabályozhatók. A modern koordinációs kémiában gyakran a szerves ligandum előállítása is a komplexkémikus feladata. Ezen gyakorlat során 4-(4-piridil)-2,2':6',2''-terpiridilt (pytpy) majd vas(II)-komplexét fogjuk előállítani és a komplex metil-jodiddal való reakcióját vizsgáljuk. A fémionhoz a ligandum a terpiridin egység három nitrogénatomján keresztül koordinálódva egy oktaéderes 1:2 komplexet hoz létre. A reakció érdekessége, hogy a pytpy kötésben részt nem vevő 4-piridil molekularésze a ligandum fémionhoz való koordinálódása után is készségesen reagál elektrofil reagensekkel, megőrizve nukleofil karakterét.



1,5-bis(2-piridil)-3-(4-piridil)-1,5-pentándion



4'-(4-piridil)-2,2':6',2''-terpiridin

Speciális balesetvédelmi tudnivalók

A 2-acetil-piridin és 4-piridin-karboaldehid mérgező és irritáló hatású ezért csak fülke alatt használhatók. A tetrafluoroborátok vízzel való érintkezéskor hidrolizálhatnak ami HF képződéséhez vezethet. Ezért kerülni kell a só vagy oldatának bőrre való kerülését. Csak friss vizes oldatot használjunk. A metil-jodid illékony mérgező és rákkeltő hatású, csak fülke alatt szabad vele dolgozni.

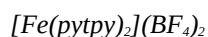
Kísérleti rész

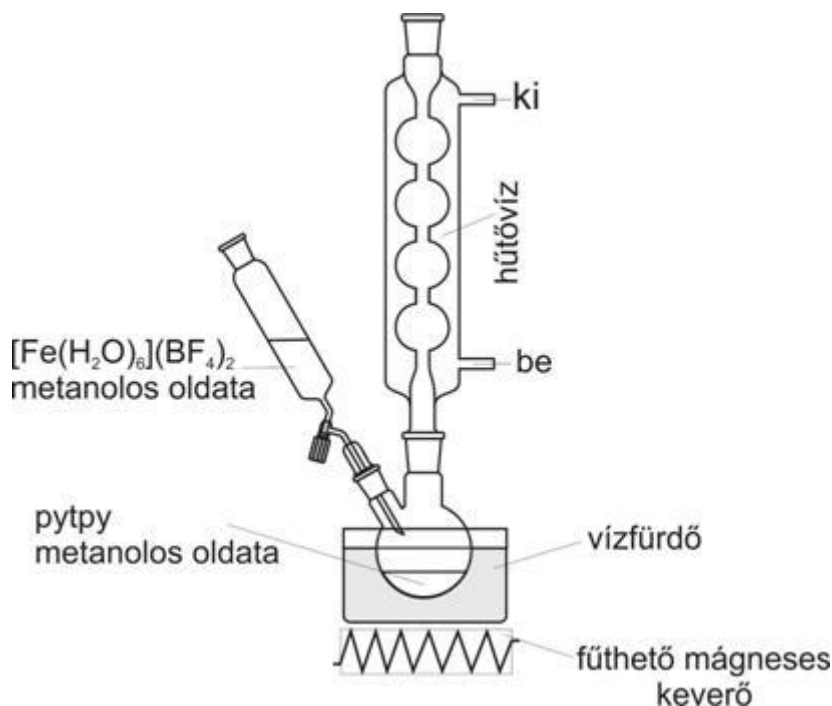
1,5-bis(2-piridil)-3-(4-piridil)-1,5-pentándion

Egy 100 cm³-es Erlenmeyer-lombikban 4,2 cm³ 2-acetilpiridint és 1,5 cm³ 4-piridinkarboxaldehidet oldjunk fel 18 cm³ 96 %-os etanolban és adjunk hozzá 1,0 g NaOH 12 cm³ vizes oldatát. Kevergessük mágneses keverőn a reakcióelegyet szobahőmérsékleten 1 óráig majd adjunk hozzá 15 cm³ vizet. Ilyenkor kiválik az 1,5-bis(2-piridil)-3-(4-piridil)-1,5-pentándion. Ha a termék olajszerű, akkor üvegbottal való dörzsöléssel segíthetjük elő az átkristályosodását. Szűrjük le és a terméket kis Büchner tölcséren (esetleg dekantáljuk ha ragacsos marad), mossuk alaposan vízzel és egy kevés hideg etanollal. A még nedves anyag közvetlenül használható a következő lépéshez.

4'-(4-piridil)- 2,2': 6',2''-terpiridin (pytpy)

Forraljuk 0,40 g 1,5-bis(2-piridil)-3-(4-piridil)-1,5-pentándion és 5,0 g ammónium-acetát 50 cm³ etanolos oldatát egy óráig egy visszafolyós hűtővel felszerelt gömb lombikban. Hűtsük le az oldatot, majd 50 cm³ víz hozzáadásával csapjuk ki a terméket. Büchner tölcséren szűrjük le az anyagot és kristályosítsuk át kevés etanollal egy 50 cm³-es Erlenmeyer-lombikban. Számítsuk ki a hozamot és vegyük fel a termék IR spektrumát Nujolban és a ¹H-NMR spektrumát CDCl₃-ban.

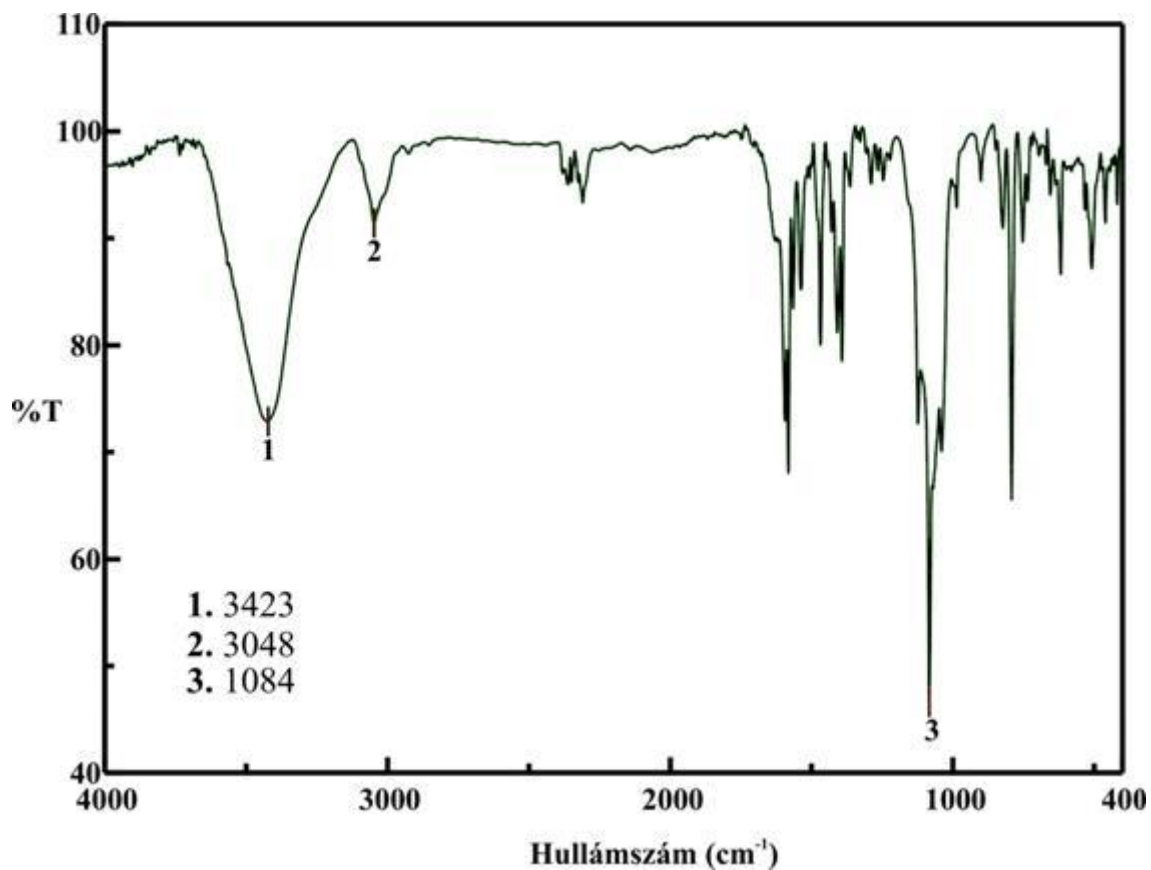




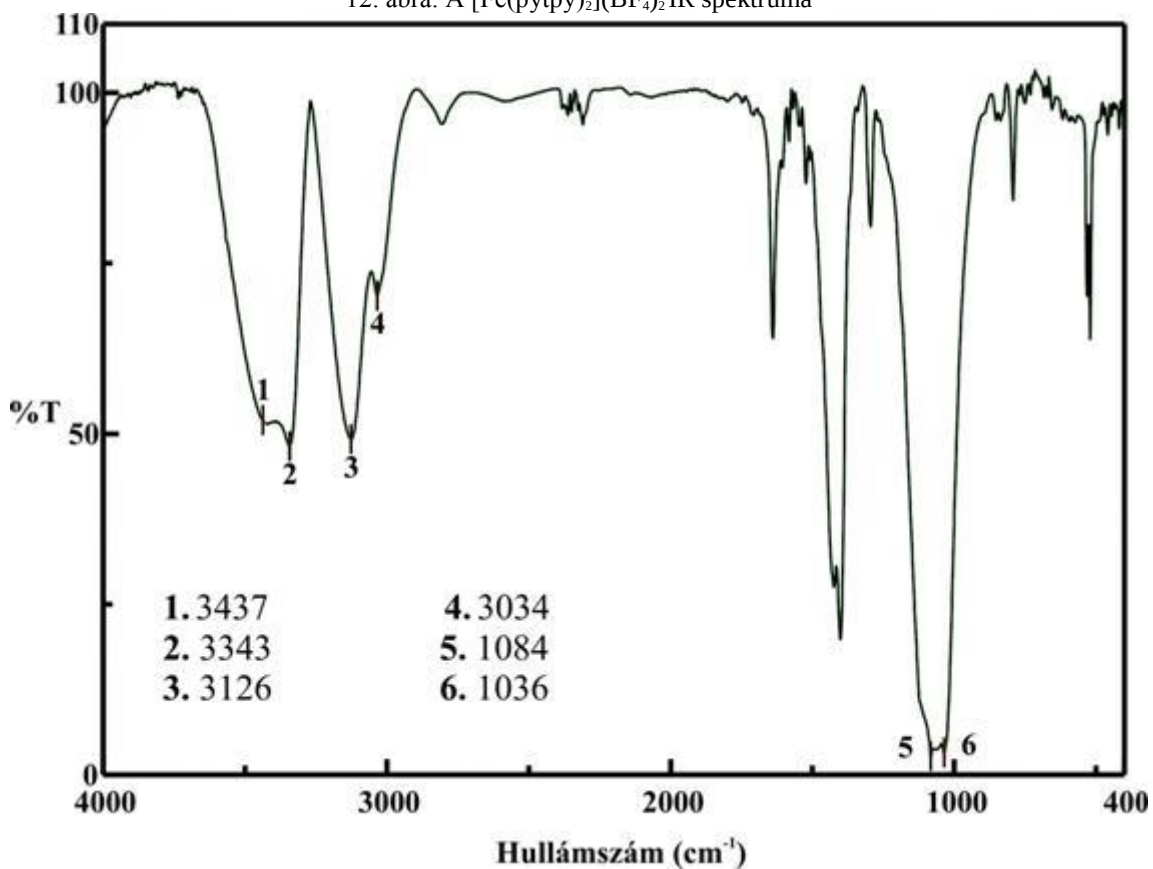
Egy visszafolyós hűtővel és csepegtető tölcserrel felszerelt kétnyakú csiszolatos 100 cm³-es gömblombikba tegyünk 0,366 g pytpy-t és oldjuk fel 50 cm³ metanolban. Tegyük a csepegtető tölcserbe 0,1 g [Fe(H₂O)₆](BF₄)₂ 10 cm³ metanollal főzőpohárban készült oldatát és kb. 10 perc alatt adagoljuk a forrásban levő oldatba, majd további 10 percig forraljuk vízfürdőn. Hűtsük le a mélybíbor színű oldatot és adjuk hozzá 0,5 g NH₄BF₄ 8 cm³ metanolos oldatát, amelyet kis főzőpohárban készítettünk. Szűrjük le a lila szilárd anyagot egy G4-es üvegszűrőn és levegőátszívattal szárítsuk meg. Számítsuk ki a hozamot és vegyük fel a komplex IR spektrumát Nujolban és ¹H-NMR spektrumát CD₃COCD₃-ban.



0,1 g [Fe(pytpy)₂](BF₄)₂ 50 cm³ acetonitriles oldatát refluxáljuk 2 cm³ metil-jodiddal egy éterhűtővel felszerelt csiszolatos 100 cm³-es gömblombikban 1 óráig. Adjunk hozzá 0,5 g NH₄BF₄ 8 cm³ metanollal kis főzőpohárban készült oldatát és pároljuk be rotációs vákuumbepárlón 10-15 cm³-re a sötétkék oldatot. A lehűlt oldatból szűrjük ki a kékesfekete terméket egy tiszta G4-es szűrőn majd szárítsuk meg. Számítsuk ki a hozamot és vegyük fel a termék IR spektrumát Nujolban és ¹H-NMR spektrumát CD₃COCD₃-ban.



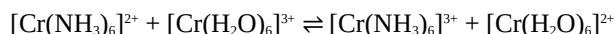
12. ábra: A $[\text{Fe}(\text{pytpy})_2](\text{BF}_4)_2$ IR spektruma



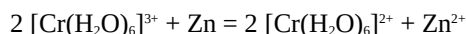
13. ábra: A $[\text{Fe}(\text{Mepytpy})_2]_2(\text{BF}_4)_2$ IR spektruma

6. 5.7. A $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ előállítása

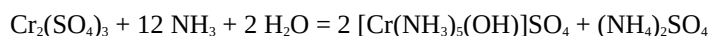
A kinetikailag inert Cr(III)-at tartalmazó hexammin-króm(III)-nitrát előállítására többféle módszer is ismert. Ezek közül kiemelhető a kinetikailag labilis hexammin-króm(II) sók előállítása és oxidációja vizes közegben, vagy a vízmentes króm(III) sók és cseppfolyós ammónia közötti reakció. Általánosságban a már megfelelő ligandumokat tartalmazó króm(II) sók vizes és nemvizes közegben is könnyen reakcióba léphetnek a levegő oxigénjével. A króm(II) köztitermékek kialakítása történhet a jó hozammal preparálható és szilárd formában jól tárolható króm(II)-acetát és cc. HCl reakciójával képződő kristályos $\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ felhasználásával. Egyes esetekben a reakcióelegyben jelenlevő katalitikus mennyiségű Cr(II) is biztosítja a kívánt króm(III) komplex képződését, ami úgy értelmezhető, hogy a labilis Cr(II) koordinációs szférájában gyorsan végbemehet a ligandumcsere, majd egy Cr(III) részecskével megvalósuló egyensúlyi elektronsere reakcióban a kívánt Cr(III) komplex képződik és a katalitikus mennyiségű labilis Cr(II) visszaképződik, például:



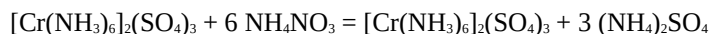
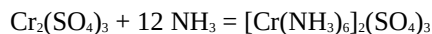
Katalitikus mennyiségű króm(II) például cinkes redukcióval állítható elő:



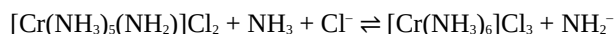
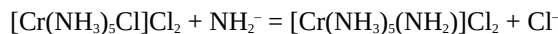
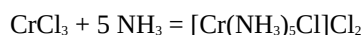
Vizes közegben a Cr(III)-ion és ammónia reakciójával nem lehetséges a $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ előállítása, mert a komplexképződéssel párhuzamosan végbemenő hidrolízis eredményeként vegyes hidroxido-pentammin-komplex képződik:



Vízmentes $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ -ot NH_4NO_3 jelenlétében cseppfolyós ammóniával reagáltatva hexammin-króm(III) sók képződnek. Az ammónia feleslegének eltávolítása után nyert maradékot vízben oldva a viszonylag kevésbé oldódó $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ kikristályosítható:



A könnyebben hozzáférhető vízmentes CrCl_3 -ot cseppfolyós ammóniával reagáltatva döntően $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ képződik a lassú ligandumcsere folyamatok miatt. Katalitikus mennyiségű amidion (NH_2^-) jelenlétében azonban a klorid – NH_3 csere felgyorsul és így főtermékként már a hexammin komplex, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ képződik. A jelenség úgy értelmezhető, hogy az amidion nagyobb nukleofilítása miatt könnyebben tudja kiszorítani a kloridiont a koordinációs szférából mint az ammónia, majd a köztitermékként kialakuló $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{NH}_2)]^{2+}$ protonfelvétellel gyorsan $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -ionná alakul:

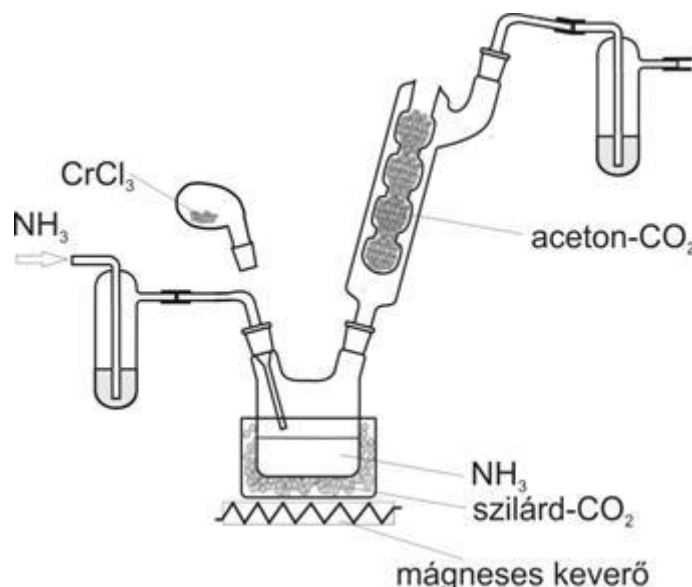


A cseppfolyós ammónia eltávolítása után a reakcióelegy vizes salétromsavval való kezelésekor a termék kikristályosodik; a hozam a $[\text{NO}_3^-]$ növelésével és a hőmérséklet csökkentésével fokozható, míg a melléktermékek jobb oldhatóságuk miatt oldatban maradnak. A gyakorlat során vízmentes CrCl_3 -ból cseppfolyós ammóniában a fenti módszerrel fogunk $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ -ot előállítani.

Speciális balesetvédelmi tudnivalók

Az ammónia mérgező, a cseppfolyós ammónia és a használt hűtőkeverék fagyási sérüléseket okozhat. Nem megfelelő hűtés vagy szobahőmérsékletű tárgyak és cseppfolyós ammónia érintkezésekor hirtelen nagyobb mennyiségű ammónia is kerülhet a levegőbe. A nátrium vágását és kérgézését óvatosan védőálarcban végezzük. A kérget a gyűjtőedénybe tesszük. Az etanol és különösen a dietiléter illékony és tűzveszélyes anyagok, melyekkel csak nyílt láng távollétében dolgozhatunk.

Kísérleti rész



Szereljük össze fülke alatt az ábrán látható készüléket. Tegyük paraffinolajat a buborékszámológba és mágneses keverőtestet a reakcióedénybe. Öblítsük át a készüléket palackból vett ammóniával majd hűtsük le a reakcióedényt és a hűtőt is előzőleg termosztiban készített acetón-szárazjég hűtőkeverékkel. Lassú keverés mellett kondenzáltassunk a lombikban ammóniát. Lassú áramoltatással minimalizáljuk a készülék végén távozó ammónia mennyiségét. Szükség esetén kanállal, adagolt porszerű szárazjéggel pótoljuk az eltávozó széndioxidot a hűtőkeverékekben.

Mintegy 40 cm³ ammónia kondenzáltatása után szüntessük meg az ammónia bevezetését, és a bevezető helyére tegyük üveg dugót. Helyezzünk kb. 0,1 g frissen tisztított és gondosan leitatott Na darabot a lombikba. Ha a nátrium teljesen feloldódott, tegyük a kék színű oldatba egy kisebb Fe(NO₃)₃·9H₂O kristályt, ami katalizálja a nátrium-amid gyors képződését. A kék szín eltűnése után helyezzük a dugó helyére az adagolót, amelybe előzőleg 2,5 g finoman elporított, vízmentes króm(III)-kloridot tettünk. Az adagolóedény elfordításával apró részletekben juttassuk a gyorsan kevertetett ammóniába a szilárd anyagot, úgy, hogy a tárolóedényt óvatosan ütögetjük. Újabb adagot az előzőleg bejuttatott só teljes átalakulása után adjunk, amit a szilárd anyag színváltozása jelez (CrCl₃: ibolya, [Cr(NH₃)₆]Cl₃ sárgásbarna színű). A lombik falára került anyagot a lombik mozgatásával mossuk az ammóniába és azt is hagyjuk elreagálni.

Ha végbement a folyamat, szüntessük meg a lombik hűtését, hagyjuk, hogy a termék leülepedjen. Ezután öntsük óvatosan az ammónia tisztáját egy főzőpohárba és hagyjuk a fülke alatt elpárologni. A lombikban maradt anyagot kevertetés mellett, hajszárítóval való enyhe melegítéssel szárítsuk meg. Egy fémspatulával kaparjuk le a lombik faláról a nyers Cr(NH₃)₆]Cl₃-ot és oldjuk fel 25 cm³, előzőleg 40 °C-ra melegített 0,75 M HCl-oldatban. Szűrjük ki az oldhatatlan [Cr(NH₃)₅Cl]Cl₂-t és más szennyeződések, az oldathoz adjunk 10 cm³ 65 % (m/m) HNO₃-oldatot, majd hűtsük le jeges vízben. Fontos, hogy **az oldást és szűrést minél gyorsabban végezzük**, hogy a [Cr(NH₃)₆]³⁺ [Cr(NH₃)₅Cl]²⁺-dá való lassú átalakulását elkerüljük.

A kristálykiválás befejeződése után szűrjük ki a sárga színű [Cr(NH₃)₆](NO₃)₃-ot üvegszűrőn és mossuk híg (kb. 0,1 %-os) HNO₃-oldattal, majd kevés 96 %-os etanollal és dietiléterrel. A levegőátszívattal megszáritott anyagot barna üvegben tároljuk, mert fény hatására lassan bomlik.

Mérjük le a termék tömegét és számítsuk ki a hozamot!

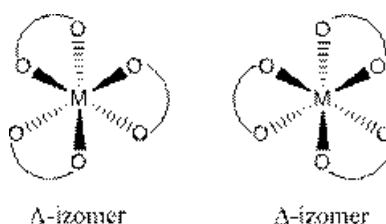
Ellenőrző kérdések

1. Hasonlítsa össze a cseppfolyós ammónia és a víz sav-bázis és oldószer tulajdonságait!
2. Milyen részecskék jelenlétéhez rendelhető a cseppfolyós ammóniás nátrium oldat kék színe?
3. Írja fel annak a folyamatnak az egyenletét, amit Fe(NO₃)₃·9H₂O katalizál a fenti oldatban!
4. Milyen módszereket ismer króm(III)-hexammin komplexek előállítására?

- Hogyan értelmezhető, hogy az egyébként inert króm(III) komplexek ligandumcserével járó reakciói kis mennyiségű cinkpor jelenlétében pillanatszerűen végbemennek?
- Miért nem bomlik el a $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ a kikristályosításakor használt erősen savas közegben, holott például a $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -ionok már híg savban pillanatszerűen elbomlanak az ammónia ligandumok protonálódása miatt.

7. 5.8. Háromértékű fémionok oxalátkomplexeinek ($\text{K}_3[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ M = Al, Co, Mn, Fe, Cr) előállítása

Az oxalátion egy bidentát nem túlságosan bázikus ligandum (az oxálsav két pK_a értéke 1,37 és 3,81), amely ennek megfelelően viszonylag gyengén koordinálódik a fémionokhoz. Oktaédres elrendeződést kedvelő háromértékű fémionokkal (pl Fe(III), Co(III), Mn(III), Cr(III) és Al(III)) három negatív töltésű triszkomplexeket képez, melyek esetében egy érdekes optikai izoméria figyelhető meg. A balkéznek megfelelő bejárású vegyületet Λ míg enantiomer párját Δ jellel jelöljük, ahogy az következő ábrán is látható. Az előállítások során minden valószínűség szerint racém elegyeket kapunk, hiszen nincs energetikai különbség az enantiomerpárok képződésében.



Ezekben a komplexekben az oxalátionok ekvivalensek, és koordinációjuk is szimmetrikus a központi fémionhoz. Ellenionként káliumion szerepel minden esetben, a kristályvizek száma három, a Co(III) esetét leszámítva, ahol ez az érték 3,5.

Az öt előállítás során négy esetben nem a +3-as oxidációsállapotú fémionból indulunk ki. Ez a Cr(III) illetve a Co(III) esetében kinetikai okokra vezethető vissza, ugyanis ezek a fémionok inertek és a ligandumcsere hosszú időt venne igénybe. Ezért mindkét esetben a szokásos – Cr(VI) illetve Co(II) - oxidációs számú kiindulási vegyületet alkalmazzuk. A mangán esetében a $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ nem stabilis, ebben az esetben ezért indulunk ki KMnO_4 -ból. Ezt először savas körülmények között oxálsavval Mn(II)-vé redukáljuk, majd az oxalátkomplex kialakítása után enyhén lúgos közegben oxidáljuk Mn(III)-má szintén KMnO_4 -tal, színproporcionálódási reakcióban. A Fe(III) esetén a Fe(II)-oxalát lecsapásának kettős célja van. Egyrészt megszabadulunk a szennyező ellenionoktól (szulfát) másrészt pedig kiküszöbölhetjük azt a pH problémát, miszerint a Fe(III)-ionok könnyen hidrolizálhatnak azon a pH-n, ahol oxalátkomplexük már stabilis. (Az oxálsav feleslege pedig nagyobb hőmérsékleten esetleg részben redukálhatja a Fe(III)-at.) Utóbbi, Al(III) esetében nem járható út, mivel az Al(III)-nak nincs másik vízoldható oxidációs állapota, itt a szulfátion-mentesre mosott frissen lecsapott hidroxidját fogjuk reagáltatni oxálsavval.

Az öt fémion-oxalát komplexből három (Fe(III), Co(III), Mn(III)) fényérzékeny, fény hatására mindhárom esetben redoxireakció játszódik le. Ennek során a központi fémion kétértékűvé redukálódik, miközben az oxalátion oxidálódik.

Speciális balesetvédelmi tudnivalók

A Cr(VI) vegyületek rákkeltőek. Az etanol tartalmú oldatok gyúlékonyak lehetnek, nyílt lángon tilos melegíteni őket! A hidrogén-peroxid erős oxidálószer, korrozív, irritálja a bőrt, szemet illetve a nyálkahártyát. Használatakor védőkesztyű viselete kötelező.

Kálium-trioxalato-króm(III) trihidrát, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ előállítása

27,0 g (214 mmol) oxálsav-dihidrátot, $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ és 12,0 g (65,1 mmol) kálium-oxalát-monohidrátot, $(\text{COOK})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ minimális mennyiségű vízben feloldunk és apró részletekben 9,5 g (32,3 mmol) káliumbikromátot, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ adagolunk hozzá. A reakcióelegyet kristályosító csészébe öntjük, kristályosodni hagyjuk majd a képződő kristályokat szűrjük és levegőn szárítjuk.

Kálium-trioxalato-mangán(III) trihidrát, $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ előállítása

Egy 250 cm³-es főzőpohárban 10,5 g (83,3 mmol) oxálsav-dihidrátot, (COOH)₂·2H₂O 75 cm³ vízben feloldunk. Az oldatot 70-75 °C-ra felmelegítjük, és folyamatos kevergetés közben, apró részletekben 2,1 g (13,3 mmol) kálium-permanganátot, KMnO₄ adunk hozzá. Amikor az oldat elszíntelenedett, hozzáadunk 2,3 g (16,6 mmol) kálium-karbonátot. A reakcióelegyből ezen a ponton fehér csapadék válhat ki. Az elegyet jeges vízfürdőben lehűtjük, és további 50 cm³ vizet adunk hozzá. A lehűlt oldathoz apró részletekben további 0,50 g (3,1 mmol) finoman elporított KMnO₄-ot adunk, úgy, hogy közben hőmérsékletét folyamatosan 0-2 °C közötti értéken tartjuk. A kapott csapékos oldatot üvegszűrőn szűrjük, a szűrletet egy 250 cm³-es főzőpohárban ismét jeges vízfürdőre helyezzük, majd 75 cm³ jéghideg etanolt öntünk hozzá. A hűtött oldatot sötétben két óráig állni hagyjuk, majd a kivált kristályokat üvegszűrőn szűrjük, és etanollal majd éterrel mossuk.

Kálium-trioxalato-alumínium(III) trihidrát, K₃[Al(C₂O₄)₃]·3H₂O előállítása

250 cm³-es főzőpohárban 7,0 g (11,1 mmol) alumínium-szulfát-oktadekahidrátot, Al₂(SO₄)₃·18H₂O feloldunk 100 cm³ vízben. Folyamatos keverés közben hozzáadunk 25 cm³ 2,5 mol/dm³ koncentrációjú NaOH-oldatot (62,5 mmol). A kivált Al(OH)₃-at Büchner tölsér alkalmazásával szűrőpapíron szűrjük vákuum segítségével. Desztillált vízzel szulfátmentesre mossuk, a szűrlet szulfátion-tartalmát bárium-klorid oldattal ellenőrizhetjük. 100 cm³ vízben oldjunk fel 4,0 g (32 mmol) oxálsav-dihidrátot, (COOH)₂·2H₂O és 6,0 g (33 mmol) kálium-oxalát-monohidrátot, (COOK)₂·H₂O. Forraljuk fel és adjuk hozzá az Al(OH)₃ csapadékot, akár a szűrőpapírral együtt. A feloldódást követően távolítsuk el a papírszűrőt az oldatból, majd ismét szűrjük le az oldatot, hogy az oldhatatlan Al(OH)₃-t eltávolítsuk a rendszerből. Ezután pároljuk be az oldatot kb. 50 cm³-re. A főzőpoharat szűrőpapírral fedjük le, és az oldatot tegyük félre. A termék lassan (gyakran csak néhány hét alatt) kristályosodik ki az oldatból.

Kálium-trioxalato-vas(III) trihidrát, K₃[Fe(C₂O₄)₃]·3H₂O előállítása

15,0 g (38,3 mmol) vas(II)-ammónium-szulfát-hexahidrátot Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O (Mohr-só) feloldunk 50,0 cm³ vízben, és megsavanyítjuk 2,0 cm³ 2,0 mol/dm³ koncentrációjú (2 mmol) kénsavval. 10,0 g (79,3 mmol) oxálsav-dihidrátot, (COOH)₂·2H₂O feloldunk 100 cm³ forró vízben, és hozzáöntjük a Mohr-só oldatához. A kiváló sárga vas(II)-oxalát (FeC₂O₄) csapadékot Büchner tölséren szűrjük, és forró vízzel mossuk. A kiválás gyakorlatilag kvantitatív (99,5%).

Oldjunk fel 30 cm³ forró vízben 10,0 g (54,3 mmol) kálium-oxalát-monohidrátot, (COOK)₂·H₂O, és adjuk hozzá a korábban előállított vas(II)-oxalátot. Egy bürettából cseppenként adagoljunk a reakcióelegyhez 25,0 cm³ 20 %-os koncentrációjú H₂O₂-t (összesen 147 mmol), folyamatos kevergetés közben, eközben tartsuk a hőmérsékletet jeges hűtéssel 0-2 °C körül. Ekkor az oldatunk az oxidációs reakció protonszükséglete miatt lúgos kémhatású lesz, és mivel ekkor az oxalát-tartalom nem haladja meg a vastartalom anyagmennyiségének háromszorosát, az oldatban kis mennyiségben Fe(OH)₃ csapadék is megjelenik. Forraljuk fel az oldatot, majd az oxálsav-dihidrátra 10 g/100 cm³ koncentrációjú oxálsav-oldatból előbb egyszerre adjunk hozzá 20,0 cm³-t, (2,0 g 15,9 mmol) majd cseppenként egy bürettából szükség szerint a csapadék feloldódásáig (de maximum további 5,0 cm³-t, 0,50 g ami 4,0 mmol). Az oxálsav oldat adagolása során az oldatnak közel forrásban kell lenni. Az oxálsav felesleget kerülni kell!

A forró oldatot, ha szükséges redős szűrőpapíron megsűrjük, a szűrlethez 30 cm³ etanolt adunk, az ekkor esetleg kivált kristályokat pedig óvatos melegítéssel újra feloldjuk. Az oldatot fénnytől elzárt helyen állni hagyjuk, az így nyert kristályokat üvegszűrőn szűrjük, 1:1 arányú etanol-víz eleggyel, majd acetonnal mossuk. A komplex röntgenszerkezetéről készült animáció itt látható: [link](#)

Kálium-trioxalato-kobalt(III) 3,5-hidrát, K₃[Co(C₂O₄)₃]·3,5H₂O előállítása

Egy 100 cm³-es főzőpohárban 60 cm³ forrásban levő vízben feloldunk 3,15 g (25,0 mmol) oxálsav-dihidrátot, (COOH)₂·2H₂O és 9,2 g (49,9 mmol) kálium-oxalát-monohidrátot, (COOK)₂·H₂O. A közel forrásban levő oldathoz 3,0 g (25,2 mmol) kobalt(II)-karbonátot, CoCO₃ adunk. A heves pezsgést elkerülendő, a kobaltsót apró részletekben adagoljuk az oldathoz. A képződött [Co(C₂O₄)₂]²⁻ ionoktól mélybíbor színű oldatot csapvízzel 35-40 °C közé hűtjük, és a reakció-elegyet 30 °C-os vízfürdőre helyezzük. Folyamatos keverés közben az oldathoz 7,5 g (31,3 mmol) finomra elporított ólom(IV)-dioxidot, PbO₂ adunk. A reakcióelegyet 3,1 cm³ 1:1 jégcet-víz eleggyel intenzív keverés közben megsavanyítjuk. A savanyító elegyet egy bürettából lassan adjuk az oldathoz, úgy, hogy az adagolás legalább 30 percen át tartson. A Co(II)-ionok Co(III)-má történő oxidációja az adott hőmérsékleten a savanyítást követően már egy óra alatt kvantitatívan lejátszódik, alacsonyabb hőmérsékleten eltarthat akár több napig is. Miután az egy óra várakozás letelt, a mélyzöld oldatból a PbO₂ felesleget szűrőpapírral kiszűrjük, majd a szűrlethez folyamatos intenzív keverés mellett választótölsérből 60 cm³ etanolt adunk. Az etanol hatására kiváló apró zöld kristályokat szűrőpapíron leszűrjük, 50 cm³ hideg vízben feloldjuk,

és ismét lecsapjuk 40-50 cm³ etanollal. Az újabb szűrést követően a kristályokat sötét helyen hagyjuk kiszáradni.

Ellenőrző kérdések

1. Írja fel az egyes előállítások során lejátszódó redoxireakciók egyenleteit, és indokolja, hogy miért volt szükség kiindulási anyagként eltérő oxidációs számú vegyületet választani! Melyik ionnál nem lehet mindezt kivitelezni, és miért?

2. Hányféle kémiai környezetben található oxalation van az egyes előállított komplexekben? Hányféle oxigén található az egyes különféle kémiai környezetben lévő oxalátokban? Tudná-e ezeket az állításokat valamilyen NMR spektroszkópiai módszerrel igazolni? Mely komplex(ek)et választaná erre a célra? Indokolja is a választását!

3. Az előállított öt komplex központi fémionja közül négy a periódusos rendszer egymást követő elemei. (Cr, Mn, Fe, Co) Elő lehetne-e állítani a króm előtti elem a vanádium, illetve a kobalt utáni elem a nikkel hasonló komplexét? Indokolja választát! Milyen nehézségek merülnének fel az előállítás során?

4. A $K_3[Co(C_2O_4)_3] \cdot 3,5H_2O$ kémiai analízisét végeztük el. A komplex analitikai mérlegen bemért 1,612 g-os részletét 100 cm³ vízben feloldottuk, és 5 cm³ 10 g/100 cm³ koncentrációjú NaOH-t adtunk hozzá. A képződő kobalt(III)-oxid-hidroxid, $CoO(OH)$ csapadékot szűrtük, desztillált vízzel mostuk, a szűrőpapírt félretettük. A szűrletet lehűlés után maradéktalanul átvittük egy 250 cm³-es mérőlombikba. Az oldatból kivett 25,00 cm³-es mintákat 2 mol/dm³ koncentrációjú H_2SO_4 -al megsavanyítottuk, és 70-80 °C-on 0,05012 mol/dm³ koncentrációjú $KMnO_4$ mérőoldattal titráltuk. A fogyások átlaga 7,67 cm³.

A szűrőpapírt a $CoO(OH)$ -dal veszteség nélkül összehajtogattuk és egy csiszolatos Erlenmeyer-lombikba helyeztük. Hozzáadtunk 20 cm³ 4,0 g/100 cm³ koncentrációjú KI-oldatot, amelyet sósavval megsavanyítottunk. A kobalt(III)- és jodidionok közötti reakciót rázogatóssal segítettük elő, majd az oldatot 0,1512 mol/dm³ koncentrációjú $Na_2S_2O_3$ -oldattal, keményítő indikátor mellett titráltuk. A fogyás 21,20 cm³ volt.

Az elvégzett analízisek igazolják-e a termék tisztaságát? Amennyiben eltérés tapasztalható, milyen szennyezéssel tudná indokolni azt?

5. A $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ kémiai analízisét végeztük el. A komplex analitikai mérlegen bemért 1,517 g-os részletéből 100 cm³-es törzsoldatot készítettünk. Az oldatból kivett 20,00 cm³-es mintákat 2 mol/dm³ koncentrációjú H_2SO_4 -al megsavanyítottuk, és 70-80 °C-on 0,05012 mol/dm³ koncentrációjú $KMnO_4$ mérőoldattal titráltuk. A fogyások átlaga 14,37 cm³.

A vastartalom meghatározásához a megtitrált oldathoz 2,0 g Zn-port adtunk és addig forraltuk, amíg szintelen nem lesz. A redukció lejátszódásának teljességét kálium-tiocianáttal ellenőriztük. Az oldatot üvegszűrőn szűrtük, mostuk, és a kvantitatíve gyűjtött szűrletet a 0,02043 mol/dm³ koncentrációjú $KMnO_4$ mérőoldattal titráltuk, a fogyások átlaga 6,05 cm³.

Igazolják-e az elvégzett analízisek a termék tisztaságát? Amennyiben eltérés tapasztalható, milyen szennyezéssel tudná indokolni azt?

6. Azzal a feltételezéssel, hogy egyik negatív töltésű ion sem bomlott el, számítsa ki a tömegspektrométerrel negatív módban mérhető m/z értékeket mind az öt komplex esetében! Melyik elem izotópeloszlása nyújt segítséget a pontos azonosításhoz, és melyiké nem?

7. Az öt előállított komplexből három fényérzékeny. Melyek ezek? Írja fel a fény hatására lejátszódó redoxireakciókat, és indokolja meg, miért nem játszódik le hasonló reakció a másik két vegyület esetében!

8. 5.9. Kálium-μ-dihidroxo-tetraoxaláto-dikobaltát(III) trihidrát $K_4[Co_2(OH)_2(C_2O_4)_4] \cdot 3H_2O$ előállítása

Az inert Co(III)- és a Cr(III)-komplexek előállítása a preparatív szervetlen kémia klasszikus problémakörébe tartozik. Mivel a ligandumcsere kifejezetten lassú mindkét esetben a komplexek előállítását elsődlegesen más, nem inert oxidációs állapotban végzik, majd az oxidációs állapot megváltoztatásával keletkezik a kívánt termék. Co(III) esetén Co(II)-komplexek jelenthetik a megfelelő kiindulási alapot, míg Cr(III) esetében vagy Cr(VI)

vegyületet redukálnak vagy Cr(III)-ból kiindulva katalitikus mennyiségű redukálószer segítségével részlegesen Cr(II)-vé redukált részecske segítségével új, gyorsabb ligandumcserét lehetővé tevő kinetikai utat nyitnak.

A Co(III) $3d^6$ elektronkonfigurációjú, komplexeiben a hat vegyértékelektron az oktaéderesen felhasadt kristálytérben a t_{2g} pályákon párosítva helyezkedik el. Ily módon kispinszámú diamágneses komplexeket képez, ahol elméletileg és gyakorlatilag is a legnagyobb a disszociatív vagy asszociatív mechanizmusból következő geometriaváltással együtt járó kinetikai gát.

Már az 5.8. fejezetben előállított trioxalátó-Co(III) komplex esetében is nagyon hasonló módon jártunk el, a lényegi különbség az oxidálószer minőségében van. A monokomplex esetén alkalmazott PbO_2 helyett jelen esetben hidrogén-peroxidot alkalmazunk. Feltételezhető, hogy a hidrogén-peroxid „fele” illetve az első reakciólépés során keletkező $OH^\bullet$ -gyök a redoxireakciót követően a Co(III) koordinációs szférájában marad, majd dimerizációval stabilizálódik, így jön létre a dihidroxo-híd.

A komplex a két oktaéderes kobalt(III) révén elméletileg két kiralitáscentrumot is tartalmaz, ezért elméletileg négy izomer, két enantiomer-pár létezhetne. A komplex szimmetriája azonban, hasonlóan a borkősavéhoz, az RS és SR molekulákat azonossá teszi, ezért ezek nem rendelkezhetnek például optikai aktivitással sem („mezo” forma). Nincs információnk arról, hogy az előállítás során a RR és SS komplexek racém elegye, vagy az ezekről eltérő fizikai és kémiai tulajdonsággal rendelkező „mezo” változat keletkezik-e, vagy esetleg ezek valamilyen arányú keveréke. Optikai aktivitás mindenesetre egyik esetben sem várható.

Speciális balesetvédelmi tudnivalók

Az etanol tartalmú oldatok gyúlékonyak lehetnek, nyílt lángon tilos melegíteni őket!

A hidrogén-peroxid erős oxidálószer, korrozív, irritálja a bőrt, szemet illetve a nyálkahártyát. Használatakor védőkesztyű viselete kötelező.

25,0 g (136 mmol) kálium-oxalát-monohidrátot, $(COOK)_2 \cdot H_2O$ és 7,5 g (59,5 mmol) oxálsav-dihidrátot, $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$, feloldunk 80 cm³ forrásban levő vízben, és az oldathoz apró részletekben, folyamatos keverés mellett 7,0 (58,9 mmol) g kobalt(II)-karbonátot, $CoCO_3$ adunk. Fontos, hogy az oxálsavat és a kobalt-karbonátot pontosan (2%) mérjük be, mivel az oxidációt gyengén savas közegben kell végrehajtani, különben kobalt(III)-hidroxid, $Co(OH)_3$ válik ki az oldatból. A képződő $[Co^{II}(C_2O_4)_2]^{2-}$ -komplex csak oxalát-ionok jelentős feleslegében stabil, az oldat színe bíborvörös. Az oldatot felforraljuk, rövid forralás után szűrőpapíron egy 200 cm³-es főzőpohárba szűrjük. A kobalt(II)-oxalátot tartalmazó oldathoz forrás közben további 9,0 g (49,8 mmol) kálium-oxalát-monohidrátot, $(COOK)_2 \cdot H_2O$ adunk. A reakcióelegyet tartalmazó főzőpoharat 65 °C-os vízfürdőre helyezzük, és a bürettából lassan (kb. 10 perc alatt) apró részletekben, üvegbottal történő folyamatos és intenzív keverés mellett 30 cm³ 20 g/100 cm³ koncentrációjú hidrogén-peroxid, H_2O_2 oldatot adagolunk, közben a hőmérsékletet (amelyet a reakció során felszabaduló hő is folyamatosan növel) 60-65 °C-on tartjuk. (Ily módon a 30 cm³ H_2O_2 hozzáadásának hatására olyan oldatot kapunk, amely 20 °C-on éppen telített a kálium-oxalátra, amelynek oldhatósága ezen a hőmérsékleten 32,5 g/100 g oldat.) Az oxidáció során a reakcióelegy zöld színűvé válik, és gázfejlődést is tapasztalunk. Az adagolás utolsó szakaszában a termék „diol-oxalát” komplex apró, zöld kristályok formájában kiválik az oldatból. A teljes H_2O_2 mennyiség hozzáadását követően a reakcióelegyet csapvízzel, folyamatos keverés mellett lehűtjük, majd szűrőpapíron megsűrjük. A terméket hideg vízzel, majd etanol-víz 1:1 arányú keverékével, végül tiszta etanollal mossuk, és szobahőmérsékleten szárítjuk.

Ellenőrző kérdések

1. Hányféle redoxireakció játszódik le az előállítás során? Írja fel a megfelelő egyenleteket! Magyarázható-e ezek alapján a tapasztalt gázfejlődés?
2. Milyen mágneses tulajdonságai vannak az előállított komplexnek? Elmondható-e mindez a trioxalátó-Co(III) ionra illetve az előállítás elején képződő képződő $[Co^{II}(C_2O_4)_2]^{2-}$ -ionra is? Indokolja válaszát! Milyen lehetséges spinállapotai lehetnek (elméletileg) egy kispinszámú Co(II)-ionokat tartalmazó dimer komplexnek? Milyen típusú csatolás lehetséges a párosítatlan elektronok között?
3. Hányféle kémiai környezetben található oxalát van az előállított komplex különböző izomerjeiben? Hányféle oxigén található az egyes különféle kémiai környezetben lévő oxalátokban? Tudná-e ezeket az állításokat valamilyen NMR spektroszkópiai módszerrel igazolni?
4. Igazolja rajzzal, hogy csak három különböző konfigurációs izomere létezik a komplexnek!

5. A komplex analitikai mérlegen bemért 1,488 g-os részletét 100 cm³ vízben feloldottuk, és 5 cm³ 10 g/100 cm³ koncentrációjú NaOH-t adunk hozzá. A képződő CoO(OH) csapadékot szűrtük, desztillált vízzel mostuk, a szűrőpapírt félretettük. A szűrletet lehűtjük és maradéktalanul átvittük egy 250 cm³-es mérőlombikba. Az oldatból kivett 25,00 cm³-es mintákat 2 mol/dm³ koncentrációjú H₂SO₄-al megsavanyítottuk, és 70-80 °C-on 0,05012 mol/dm³ koncentrációjú KMnO₄ mérőoldattal titráltuk. A fogyások átlaga 6,65 cm³.

A szűrőpapírt a CoO(OH) vesztesége nélkül összehajtogattuk és egy csiszolatos Erlenmeyer-lombikba helyeztük. Hozzáadtunk 20 cm³ 4,0g/100 cm³ koncentrációjú sósavval megsavanyított KI-oldatot. A kobalt(III)- és jodidionok közötti reakció lejátszódása után az oldatot 0,1512 mol/dm³ koncentrációjú Na₂S₂O₃-oldattal, keményítő indikátor mellett titráltuk meg. A fogyás 27,55 cm³ volt.

Igazolják-e az elvégzett analízisek a termék tisztaságát? Amennyiben eltérés tapasztalható, milyen szennyezéssel tudná indokolni azt?

6. A reakciót kétféleképpen, egyrészt a recept leírásának megfelelően, másrészt pedig ¹⁸O-izotóppal jelzett H₂O₂-vel is végrehajtottuk. Tömegspektrométerrel vizsgálva a mintát, az első esetben negatív módban 126-nál található a legintenzívebb csúcs. Mi várható a másik mintánál, és hogyan magyarázhatóak a lehetséges eredmények?

7. Ismertesse, milyen balesetvédelmi problémákra kell odafigyelnie a gyakorlat végrehajtása során!

9. 5.10. Triammino-trinitro-kobalt(III), [Co(NH₃)₃(NO₂)₃] előállítása és vizsgálata

A kinetikailag labilis komplexeknél az oldatban több izomer lehet egyszerre dinamikus egyensúlyban jelen, mégis legtöbbször csak a legoldhatatlanabb forma válik/kristályosodik ki, miközben az egyensúlyi folyamatok „újratermelik” az adott részecskét. Az előállításnál a kristályosítás ill. az oldhatóság körülményei fogják meghatározni, mely izomert esetleg izomerek keverékét, pl. racém elegyet kaphatjuk meg. Az igen kis mennyiségen képződő izomerek specifikus előállítása ezért sok esetben nehezen, vagy szinte egyáltalán nem vitelezhető ki.

Az inert komplexek esetében azonban az előállítás körülményei fogják meghatározni, hogy a lehetséges izomerek milyen arányban képződnek, persze szerencsés esetben akár közel 100 %-ban is. Nagyon sok esetben a termodinamikailag vagy kinetikailag kevésbé kedvezményezett izomerek előállítása itt is csak kerülő úton pl. egy köztes termékén keresztül valósítható meg. A trinitrito-triammino-kobalt(III) komplexek előállítása során is többféle termék keletkezésére van lehetőség. Egyrészt a három-három különböző ligandum térhelyzete alapján lehetséges *fac* (faciális) illetve *mer* (meridionális) izomerek létezhetnek. Másrészt a nitrit ambidentát ligandum, koordinálódhat a nitrogén még meglévő nemkötő elektronpárján keresztül (elnevezés: nitro-) valamint az egyik oxigénen keresztül is (elnevezés: nitrito-).

Bár adott összetétellel több(féle) egykristály röntgenszerkezetét is meghatározták, egy 1985-ben publikált közlemény három különböző előállítási módszert is tesztelt, és ezek egyike sem adott egyértelmű összetételű, reprodukálható eredményt (Michael Laing, *J. Chem. Educ.*, 1985, **62** (8), 707, DOI: 10.1021/ed062p707). Ennek alapján módszerünkről sem merjük – további vizsgálatok hiányában – egyértelműen kijelenteni az ellenkezőjét.

Speciális balesetvédelmi tudnivalók

A hidrogén-peroxid erős oxidálószer, korrozív, irritálja a bőrt, szemet illetve a nyálkahártyát. Használatakor védőkesztyű viselete kötelező.

Előállítás

A vegyület előállításához először kobalt(II)-acetátot, Co(CH₃COO)₂ készítünk. 7 g (~59 mmol) technikai minőségű kobalt(II)-karbonátot, CoCO₃ 50 cm³ forró vízben feloldunk, majd 15 cm³ koncentrált HCl-oldatot adunk hozzá (~180 mmol). 15 g (150 mmol) kálium-hidrogén-karbonátot, KHCO₃ forró vízben feloldunk és a megsavanyított Co(II)-oldatot szűrőpapíron át rászűrjük. A csapadékos oldatot 10 percen át forraljuk, a kivált bázisos kobalt-karbonátot szűrjük, a szűrőpapíron összegyűjtött anyagot feloldjuk 40 cm³ víz és 10 cm³ jégecet (~170 mmol) forró elegyében.

Jól húzó elszívófülke alatt egy 250 cm³-es főzőpohárban oldjunk fel 15 g (217 mmol) nátrium-nitritet, NaNO₂ 70 cm³ d = 0,88 g/cm³ sűrűségű 17,5 (NH₃-ra vonatkoztatott) m/m%-os koncentrált ammónia-oldatban (~630 mmol), és öntsük bele a kobalt-acetát oldatot. A reakcióelegyet jeges vízben 10 °C alatti hőmérsékletre hűtjük, majd lassan, erőteljes és folyamatos keverés mellett adjunk hozzá 20 cm³ 20 g/100 cm³ (0,59 mol/dm³) koncentrációjú H₂O₂-ot. Az adagolás befejezését követően a reakcióelegyet 20 percig a jeges fürdőn állni hagyjuk. Ezután a mélybarna színű folyadékot egy legalább 400 cm³ térfogatú főzőpohárba öntjük, a folyadékszintet megjelöljük, és 0,5 g aktív szenet adunk hozzá. A reakcióelegyet – még mindig az elszívófülke alatt – felforraljuk, és a forralást addig folytatjuk (általában 30–45 perc), amíg a folyadék színe sárgává válik (ennek észlelése az aktív szén jelenléte miatt nehézkes lehet). A forralás során az oldat térfogatát állandó értéken tartjuk (ha nagy mennyiségű víz elpárolog, pótoljuk). A forralás végére nagy mennyiségben sárga kristályok válnak ki az oldatból. Az oldatot jeges vízfürdőn lehűtjük, és az aktív szénrel kevert terméket a reakcióelegyből kiszűrjük, hideg vízzel, majd etanollal mossuk. Az aktív szén eltávolítása céljából a terméket 40 cm³ néhány csepp jégeccel megsavanyított forró vízben feloldjuk, a termék feloldódása után forrón szűrjük. A szűrletből állás után, szobahőmérsékleten 10–12 g termék válik ki. A kristályokat szűrőpapíron szűrjük, és szobahőmérsékleten szárítjuk.

A termék összetételének meghatározása

Nitrit-tartalom. A komplex analitikai mérlegen bemért kb. 180 mg-os részletét (±5%) egy főzőpohárban 20 cm³ vízben feloldjuk és 5 cm³ 10 m/V% NaOH-oldatot adunk hozzá. Az oldatot 5 percen át forraljuk, redős szűrőpapíron megsűrjük (A kobalt(III)-oxidot tartalmazó szűrőpapírt félretesszük a kobalttartalom meghatározásának céljából.), mossuk, a szűrletet és a mosófolyadékot közvetlenül egy 100,00 cm³-es mérőlombikban fogjuk fel, végül jelre állítjuk.

Három kb. 200 cm³-es gömblombikba 20,00 cm³ pontosan ismert koncentrációjú, kb. 0,02 M-os cérium(IV)-szulfát, Ce(SO₄)₂, oldatot mérünk be és 50 °C-ra felforraljuk. Egy 5,00 cm³-es pipetta segítségével a törzsoldat adott térfogatú részleteit veszteségmentesen belejuttatjuk a cérium(IV)-szulfát-oldatba, úgy, hogy a pipetta kivezető vége végig a fogadó oldat szintje alatt legyen. Az oldatot lehűtjük, és kb. 0,5 g kálium-jodidot adunk hozzá, a felszabadult jódot keményítő indikátor mellett, pontosan ismert koncentrációjú, kb. 0,02 M koncentrációjú nátrium-tioszulfáttal titráljuk.

Kobalt(III)-tartalom A szűrőpapírt a CoO(OH) vesztesége nélkül összehajtogatjuk és egy csiszolatos Erlenmeyer-lombikba helyezük. Hozzáadunk 25 cm³ 4,0 g/100 cm³ koncentrációjú, sósavval megsavanyított KI-oldatot. A kobalt(III) és jodidionok közötti reakciót rázással segítjük elő. A szűrőpapírt csipesszel kivéve egy tölcserbe helyezük, annak jódtartalmát maradéktalanul egy 100,00 cm³-es mérőlombikba mossuk. Ugyanezt a műveletet elvégezve az Erlenmeyer-lombik tartalmával is, a törzsoldatunkat jelre töltjük. A jóddat 25,00 cm³-es részleteit ~ 0,02 mol/dm³ koncentrációjú Na₂S₂O₃-oldattal, keményítő indikátor mellett titráljuk meg.

Ammónia-tartalom A komplex egy másik analitikai mérlegen bemért kb. 160 mg-os részletét (±5%) Kjeldahl lombikba mérjük be, hozzáadunk kb. 30 cm³ desztillált vizet, egy csepp fenolftalein indikátort és néhány csepp horzskövet, majd egy ammónia-desztilláló berendezéshez csatlakoztatjuk. A desztilláló berendezés kivezetéséhez 40,00 cm³ pontosan ismert kb. ~ 0,1 mol/dm³ koncentrációjú sósavoldatot helyezünk úgy, hogy a kivezető-cső vége a folyadékszint alatt legyen. Az oldathoz 2–3 csepp metilvörös-metilénkék indikátorkeveréket adunk. A már zárt rendszerhez egy csapon keresztül 5–6 cm³ 2 mol/dm³ koncentrációjú NaOH oldatot adunk, majd óvatosan megkezdjük az ammónia desztillálását. Ha már az eredeti oldat legalább kétharmada átdestillált vagy legalább 15 percen keresztül folyt, akkor a szedőben kvantitatíve összegyűjtött oldat (a szedőt néhány centiméterrel lejjebb engedjük, majd néhányszor a kondenzálódó vízgőzzel átmosuk a desztilláló feltétet belsejét és desztillált vízzel a külsejét is) megmaradt sósavtartalmát ismert, ~ 0,2 mol/dm³-es NaOH oldattal titrálhatjuk meg.

Ellenőrző kérdések

1. Gyűjtse össze milyen redoxireakciók játszódhatnak le az előállítás és az analízisek során, és írja is fel őket!
2. Rajzolja fel a triammino-trinitro-kobalt(III) illetve a triammino-dinitro-nitrito-kobalt(III) komplex lehetséges geometriai izomerjeit! Létezik-e ezek között esetleg optikailag aktív komplex?
3. Kémiaiailag hányféle nitrogén-környezet található a *fac*-triammino-trinitro-kobalt(III) illetve a *mer*-triammino-trinitro-kobalt(III) komplexek esetében? Tanulmányozható-e ez ¹⁵N-NMR spektroszkópiával, és ha igen akkor hány csúcs megjelenése várható, és ezeknek mekkora lenne az egymáshoz viszonyított területaránya?

4. Mit gondol miért szükséges az aktív szén használata? Mi történik a vegyülettel, miközben az oldat színe barnáról sárgára változik?

5. Adott vegyület tömegspektrumában néhány (az intenzív csúcsot eggyel nagyobb m/z értékkel követő) kisebb intenzitású ($< 3\%$) csúcsot leszámítva a következő m/z értékeknél kaptunk értelmezhetően nagy intenzitás értékeket: 55/76/93/105/110/122/139/151/156/168/185/197/202/214/231/248. Azonosítsa be az egyes csúcsokat! A legnagyobb intenzitást a 202 m/z értéknél tapasztaltuk, mivel indokolná ezt a megfigyelést?

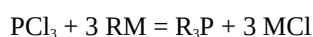
6. Az analíziseket a leírtaknak megfelelően végeztük el. 189,9 mg-ot mértünk be az első két meghatározáshoz, illetve 168,5 mg-ot az ammónia meghatározásánál. A Ce(IV) oldat koncentrációja $0,01990 \text{ mol/dm}^3$ a tioszulfáté pedig $0,02089 \text{ mol/dm}^3$. A nitrattartalom meghatározásánál $10,46 \text{ cm}^3$, míg a Co(III) tartalom meghatározásánál pedig $8,72 \text{ cm}^3$ fogyott. Az ammónia esetében a sósav koncentrációja $0,0969 \text{ mol/dm}^3$, míg a fogyás $9,63 \text{ cm}^3$ volt a $0,2012 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú nátriumhidroxid-oldatból. Tiszta volt-e a termék? Ha nem, akkor milyen jellegű szennyezést tartalmazhatott?

7. Mekkora feleslegben adagoltuk a hidrogén-peroxidot? Miért volt erre szükség? Mi történhetett a hidrogén peroxid feleslegével? Milyen balesetvédelmi szabályok betartása szükséges a hidrogén-peroxiddal történő munka során?

6. fejezet - 6. Elemorganikus vegyületek előállítása és vizsgálata

1. 6.1. A trifenil-foszfán és néhány átmenetifém-foszfán komplex előállítása és vizsgálata

A foszfán (PH_3) hidrogénjeinek alkil- illetve arilcsoporttal való helyettesítésével az alkil- vagy aril-foszfánok származtathatók. A trialkil-foszfánok (PR_3) illékony, színtelen folyadékok, amelyek levegőn könnyen trialkil-foszfánoxidokká (R_3PO) oxidálódnak. A triaril-foszfánok szilárd halmazállapotúak, és levegőn nem hajlamosak az oxidációra. Oldatban azonban már enyhe oxidálószer is triaril-foszfánoxidokká (Ar_3PO) alakítja őket. A trialkil- vagy triaril-foszfánok foszfor-halogenidekből (leggyakrabban PCl_3) állíthatók elő Grignard-reagenssel vagy lítiumorganikus vegyületekkel metatézises reakciókban:



(R = alkil- vagy arilcsoport) (M = MgX, Li)

A trialkil- vagy triaril-foszfánok bázikus karakterű vegyületek a foszforon található nemkötő elektronpár miatt. A megfelelő aminok és foszfánok bázicitását összehasonlítva általánosan elmondható, hogy az aminok a legtöbbször sokkal bázikusabbak. Ugyanakkor az arilcsoportot is tartalmazó tercier aminok és foszfánok bázicitását vizsgálva ($\text{pK}_s = 4,2$ (NMePh_2) illetve $6,2$ (PMePh_2)) megállapítható, hogy az utóbbiak bázicitása a nagyobb. Ez azzal magyarázható, hogy a foszfánok esetén a nemkötő elektronpár és az aromás rendszer közötti nagyobb távolság, és amiatt, hogy a p-elektronok főkvantumszáma különböző, a kölcsönhatás kisebb, mint a megfelelő aminok esetén.

A foszfánok közül (amelyek szoft karakterű ligandumok) a pK_s értéküknek megfelelően a trialkil-foszfánok és a trifenil-foszfán képeznek elsősorban szoft típusú átmenetifémekkel stabilis komplexeket. Ezeknek a vegyületeknek általában kicsi a vízdékonysága, de amennyiben a foszfin aromás gyűrűjére szulfonsavcsoportot ($-\text{SO}_2\text{OH}$) visznek be, akkor vízdoldható foszfánkomplexek is előállíthatók.

Az aminkomplexekkel ellentétben a foszfánkomplexekben az átmenetifémionról történő viszontkoordináció is számottevő, így a foszfinok az átmenetifémet kis oxidációs állapotban (+1, 0) is képesek stabilizálni. A fémion koordinációs szférájában trifenil-foszfánt is tartalmazó komplexek termikus stabilitása nagyobb, mint a foszfánt nem tartalmazóaké, így a ligandum például karbonilkomplexek stabilizálására vagy előnyösebb körülmények között is hatékony katalizátorok előállítására is felhasználható.

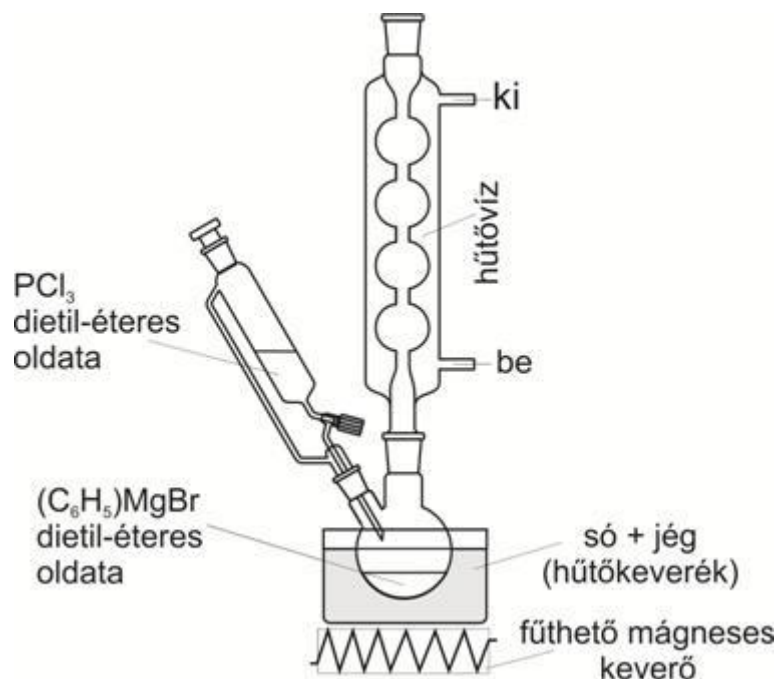
A gyakorlaton trifenil-foszfánt és néhány egyszerű átmenetifém-foszfán komplexet fogunk előállítani és tanulmányozni.

Speciális balesetvédelmi tudnivalók

Az acetonitril és dietiléter illékony és tűzveszélyes anyagok. A PCl_3 mérgező, hidrolizáló folyadék. A velük való munkát fülke alatt nyílt lángtól távol végezzük. A tömény kénsav erősen maró és oxidáló tulajdonságú, a textilt elroncsolja. A trifenil-foszfán és a réz-vegyületek mérgezőek.

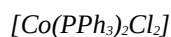
Kísérleti rész

Trifenil-foszfán, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, PPh_3

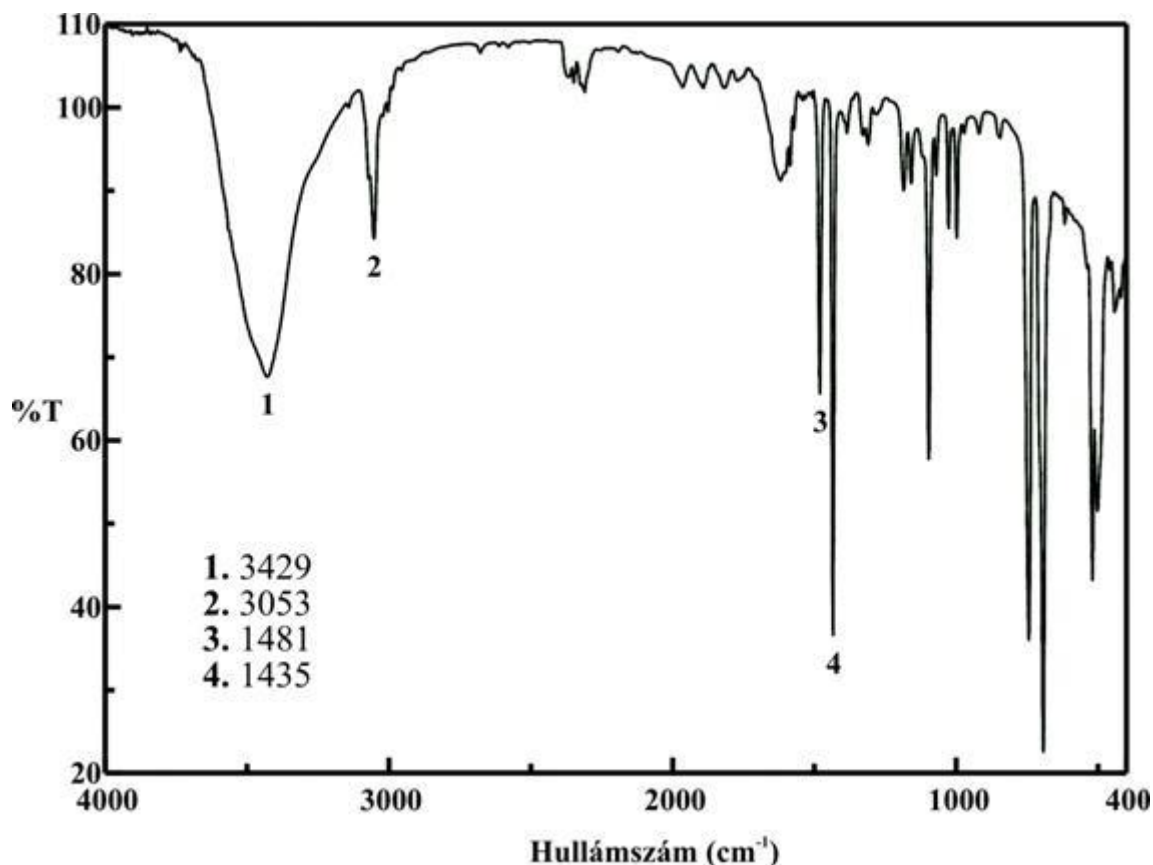


Helyezzünk 5,0 g Grignard minőségű Mg-forgácsot egy, mágneses keverőtestet is tartalmazó, száraz 250 cm³-es kétnyakú gömblombikba. Tegyük az egyik csiszolatba kalcium-kloridos szárítócsővel ellátott hűtőt, míg a másikba csepegtetőtölcsért. Adjunk a tölsérből előbb 20 cm³ absz. dietil-étert a lombikba, majd töltsük fel a tölsérről 80 cm³ absz. dietil-éter és 22 cm³ brómbenzol elegyével. Adjunk egy részletben 15 cm³ brómbenzol oldatot a lombikba, indítsuk meg a hűtővizet, majd tegyük 1-2 kisebb jódkristályt a reakcióelegybe. Óvatosan melegítsük a lombikot a reakció megindulásáig, amit a fém felületéről felszálló buborékok jeleznek. Túl heves reakció esetén a lombikot jeges vízzel hűtsük. Mintegy 10 perc múlva kezdjük meg a megmaradt brómbenzolos oldat beadagolását olyan ütemben, hogy a reakcióelegy forrásban maradjon. A teljes beadagolás után még 30 percig forraljuk a lombik tartalmát. Ezután só-jég hűtés mellett lassan csepegtessük a képződött C₆H₅MgBr-oldathoz 3,5 cm³ PCl₃ 30 cm³ absz. éterral készített oldatát, mintegy 45 perc alatt. A becseppentéskor heves reakcióban szilárd anyag képződik, amely kevertetéssel újra oldatba megy. A teljes beadagolás után a nyert reakcióelegyet öntsük lassan, erélyes keverés mellett 80 cm³ víz és 11 cm³ koncentrált HCl 0 °C-ra hűtött keverékéhez, egy nagy főzőpohárban. A termék ilyenkor a felső éteres fázisba megy. Válasszuk el a két fázist választótölcsérben, majd extraháljuk a maradék vizes fázist további 2 × 20 cm³ éterral. Szárítsuk meg az egyesített éteres frakciókat vízmentes nátrium-szulfát segítségével, szűrjük le a szárítószert, öblítsük kevés éterral. Pároljuk be a nyert oldatot rotációs vákuumbepárlón majd adjunk a maradékhoz 30 cm³ absz. etanolt. Pároljuk rotációs vákuumbepárlón az oldatot kb. 10-15 cm³-re, hűtsük le és a lombik kapargatásával esetleg PPh₃ oldókristály adagolásával indítsuk el a termék kiválását. Szűrjük a nyersterméket, mossuk 2 × 1 cm³ hideg absz. etanollal majd kristályosítsuk át absz. etanolból. Szűrjük ismét és kezeljük a terméket a fenti módon 2 × 1 cm³ etanollal, végül levegőátszívással szárítsuk meg.

Mérjük meg a száraz termék tömegét és számítsuk ki a hozamot!



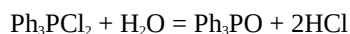
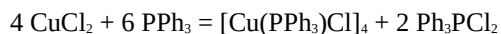
0,6 g (2,5 mmol) finoman elporított CoCl₂·6H₂O-t oldjunk fel 7 cm³ meleg absz. etanolban egy kis Erlenmeyer-lombikban és adjunk az oldathoz 6 cm³ meleg absz. etanolban oldott 1,31 g (5 mmol) trifenil-foszfánt. Az oldatból rövid idő múlva fényes kék kristályok válnak ki. A kristályosodást később tegyük teljessé jeges hűtéssel, majd a komplexet szűrjük le kis Büchner tölséren, mossuk kevés etanollal és levegőátszívással szárítsuk. Mérjük le a száraz termék tömegét és számítsuk ki a hozamot! A komplex röntgenszerkezetéről készült animáció itt látható: [link](#)



14. ábra: A $[\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ IR spektruma



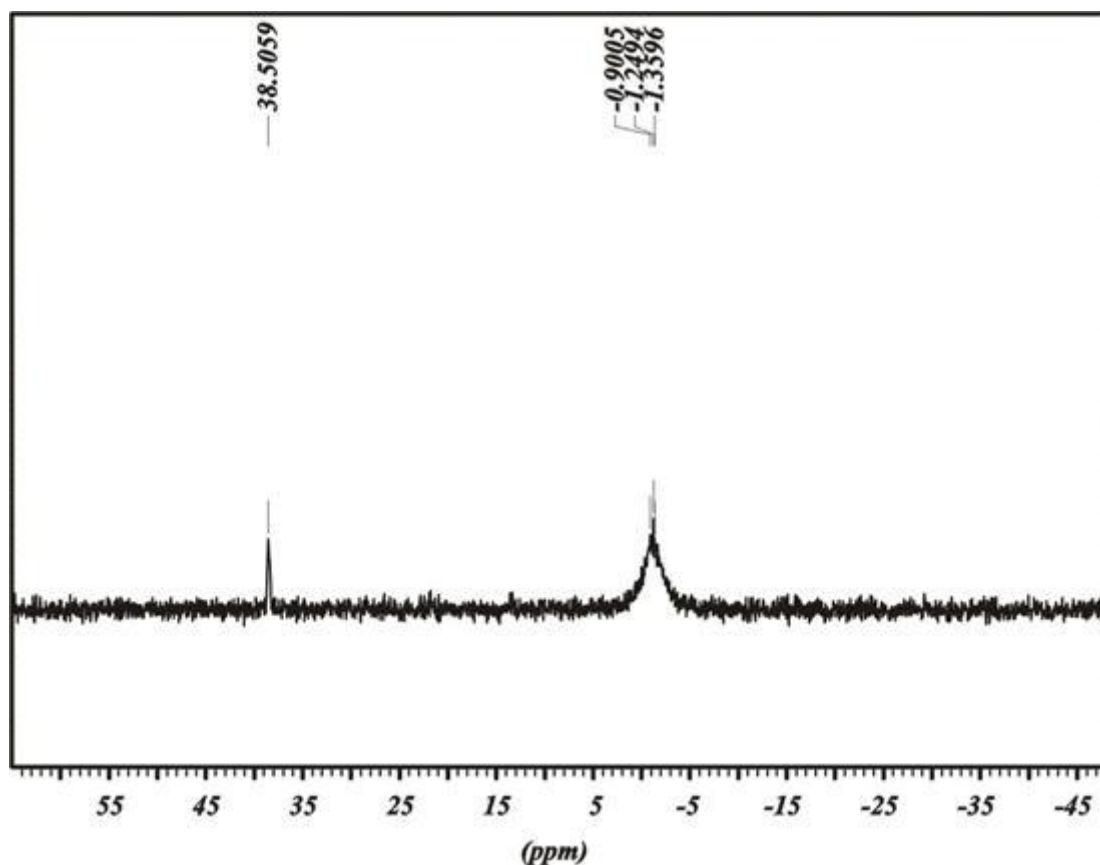
50 cm³-es Erlenmeyer-lombikban elporított $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ból 0,57 g-ot (3,4 mmol) oldjunk fel 18 cm³ 96 %-os etanolban. A nyert zöld oldathoz adjuk 1,31 g (5 mmol) trifenil-foszfán (PPh_3) 10 cm³ etanollal kis Erlenmeyer-lombikban készített oldatát és melegítsük forrásig. Forraljuk az oldatot vízfürdön míg az el nem színtelenedik, jelezve, hogy a $\text{Cu}(\text{II})$ -t a PPh_3 $\text{Cu}(\text{I})$ -gyé redukálta:



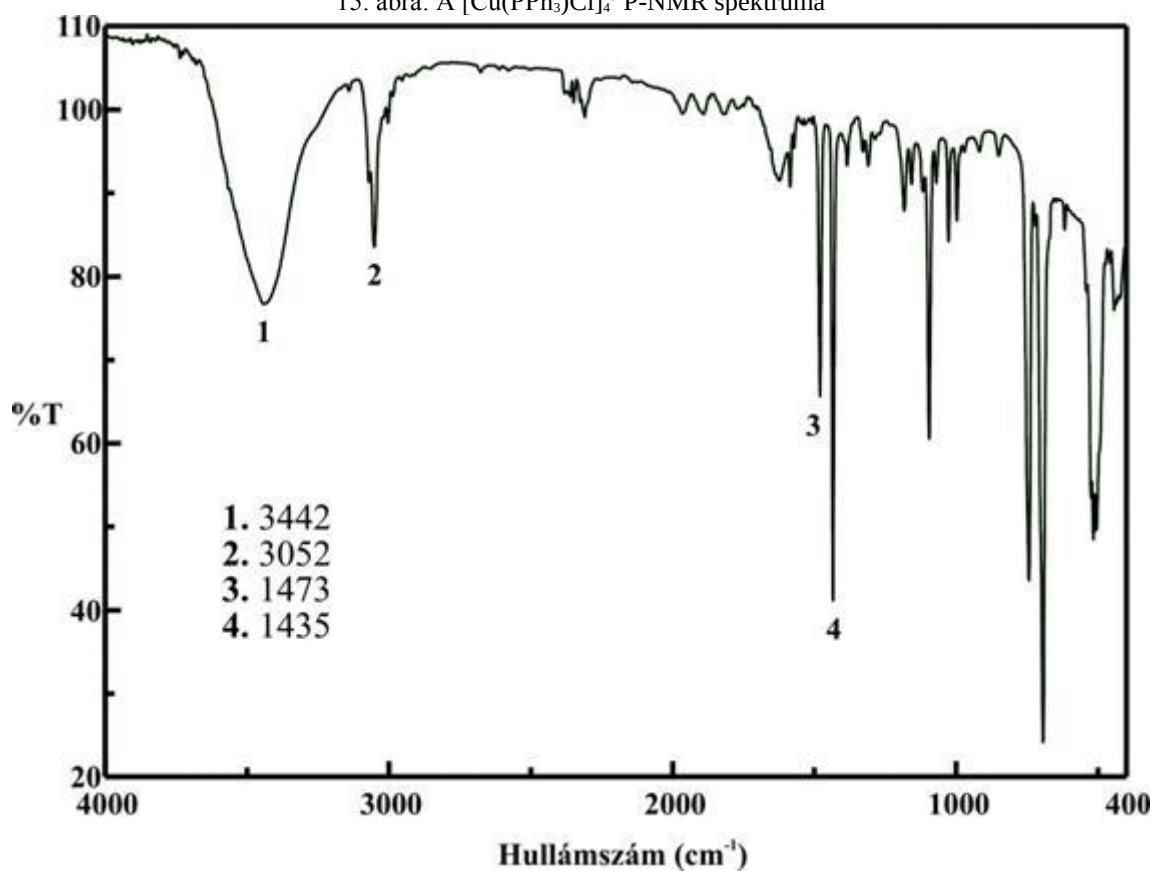
Az oldatból hűtésre fehér, szilárd termék válik ki, amit szűrünk ki Büchner-tölcséren, mossuk 5 cm³ etanollal majd levegő átszívásával szárítsuk meg. A termék apró kristályos, halvány bézs színű szilárd anyag.

Mérjük le a termék tömegét és számítsuk ki a hozamot!

A mellékelt ³¹P-NMR spektrum (15. ábra) és csatolt irodalom alapján tegyünk javaslatot a termék szerkezetére! A komplex tényleges szerkezetéről készült animáció itt látható: [link](#)



15. ábra: A $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]_4$ ^{31}P -NMR spektruma

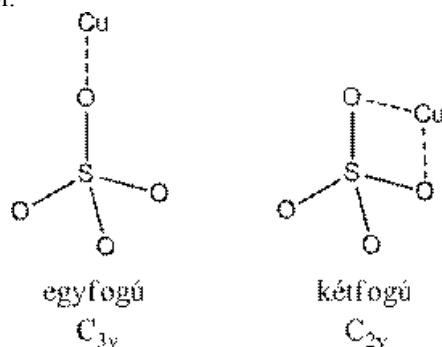


16. ábra: A $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]_4$ IR spektruma

Egy Cu(I) komplex előállítása

Egy 50 cm³-es Erlenmeyer-lombikban oldjunk fel 2,8 g (10,68 mmol) PPh₃-ot kb. 15 cm³ acetonitrilben vízfürdőn történő gyenge melegítéssel. Szuszpendáljunk 0,25 g Cu(I)-oxidot 5 cm³ acetonitrilben egy nagyobb kémcsőben és **cseppenként** adjunk hozzá cc. H₂SO₄-ot folyamatos rázogatós közben, amíg a vöröses szín el nem tűnik és a szilárd anyag nagy része feloldódik. Ehhez kb. 7-10 csepp sav szükséges. Ha nem tapasztalunk oldódást, óvatosan melegítsük kb. 40 °C-ra az oldatot forró vízfürdőben. Öntsük a rézsó-oldat tisztáját a trifenil-foszfán oldathoz és szűrjük le az oldatot redős szűrőn egy 50 cm³-es bő szájú Erlenmeyer-lombikba. Pároljuk be a reakcióelegyet kb. 10 cm³-re vízfürdőn fülke alatt és hűtsük le szobahőmérsékletre. Válasszuk le a terméket dietil-éter (kb. 25 cm³) lassú adagolásával és az oldat kevergetésével. Szűrjük le a komplexet kis Büchner tölcsén és vákuumban szárítsuk meg. Mérjük a termék tömegét.

Azonosítsuk az S-O rezgéseket a termék IR spektrumában és a mellékelt irodalom alapján tegyünk javaslatot a szulfát kötésmódjára az alábbiakból:



Tegyünk javaslatot a fenti komplex összetételére az alábbi információk alapján. A vegyület diamágneses és az elemanalízis adatai a következők: C 72,12%; H 5,12% Cu 7,06%.

Ellenőrző kérdések

1. Hogyan állítható elő trifenil-foszfán? Írja fel a végbemenő folyamat egyenletét!
2. Hasonlítsa össze az amin- és foszfánkomplexekben a ligandumok legfontosabb tulajdonságait!
3. Egy Cu_x(SO₄)_y(PPh₃)_z (PPh₃ = trifenil-foszfán) összetételű komplex elemanalízis eredménye a következő: C 72,12 %, H 5,12 %, Cu 7,06 %. Mi a vegyület összetétele, ha az diamágneses, azaz Cu(I)-et tartalmaz? (atomtömegek: Cu 63,5; S 32,0; O 16,0; H 1,0; C 12,0; P 31,0)

2. 6.2. Tetraetil-ón ((C₂H₅)₄Sn) és dietil-ón-diklorid ((C₂H₅)₂SnCl₂) előállítása

A Grignard reagens amely alkil- vagy aril-magnézium-halogenidet (leggyakrabban bromidot) takar, nemcsak a szerves, hanem a fémorganikus kémiában is igen széleskörűen használható vegyülettípus. A szerves kémiai reakciókban C-C kötések kiépítésre szokás használni, elsősorban aldehidek illetve ketonokkal való reakciókban, ahol az oxidációs szám eggyel csökken, és a rendűség pedig eggyel nő. Az elemorganikus kémia tárgykörében többek között C-As, C-P, C-Sn, C-Pb, C-B és C-Hg kötések kiépítésére alkalmas, a szerves lítiumvegyületek után a legáltalánosabban alkalmazott reagens.

Mivel meglehetősen reaktív, akár vízzel, akár oxigénnel gyorsan reagál, ezért eltarthatósága korlátozott. (Ennek ellenére egyszerűbb Grignard reagenták pl. éteres oldata kereskedelmi forgalomban beszerezhető.) Előállítását a legtöbb esetben közvetlenül a reakció előtt (*in situ*) szokás végezni. Általában elemi magnézium és nyomnyi mennyiségű elemi jód éteres (vagy tetrahidrofuranos) keverékéhez adagolják a megfelelő alkil- (vagy aril) halogenidenet. A reakció kezdetben lassú, de ha már elkezdődött a reagens képződése, a reakció felgyorsul(hat), ezért érdemes óvatosan adagolni a halogenidet. (Az iparban szokás a korábban fel nem használt kis mennyiségű Grignard-reagentát használni katalizátorként jód helyett.)

Jelen gyakorlaton első reakcióként etil-magnézium-bromidot mind Grignard-reagentát hozunk létre a fentebb leírt módszerrel, majd ezt reagáltatjuk ón-tetrakloriddal. A megfelelő sztöchiometriai arányoknak megfelelően

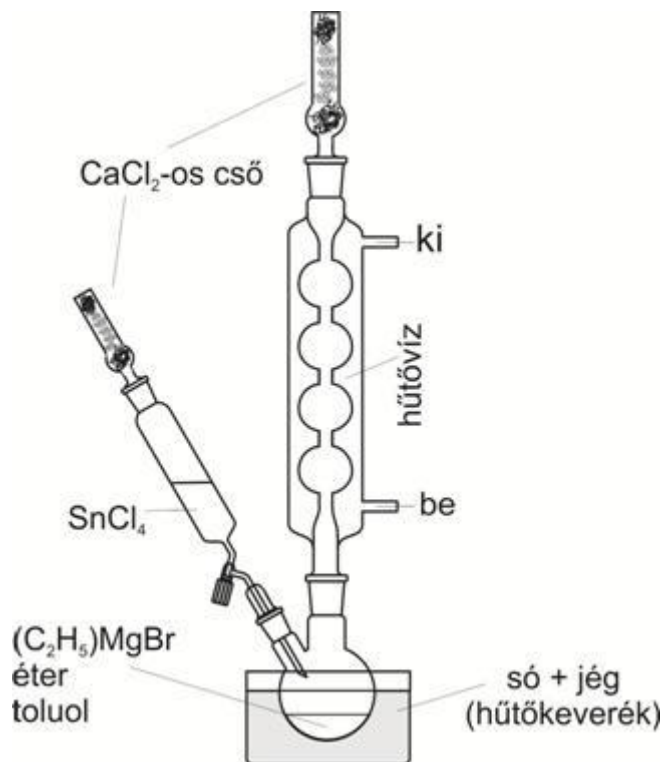
tetraetil-ón képződik. Utóbbi vegyület, mint ahogy a leírásból is kiderül már nem vízérzékeny, tulajdonságai: fp. 175 °C, $n_D^{20} = 1,4691$, $d = 1,20 \text{ g/cm}^3$.

A dietil-ón-diklorid pedig az előállított tetraetil-ón és ón-tetraklorid egyfajta „szinproporcionálódási” reakciójában keletkezik. A termék szintelen, kristályos szilárd anyag. Vízben és szerves oldószerekben jól oldódik. Az előbbi oldószerben a pH növekedésével erősen hidrolizál.

Speciális balesetvédelmi tudnivalók

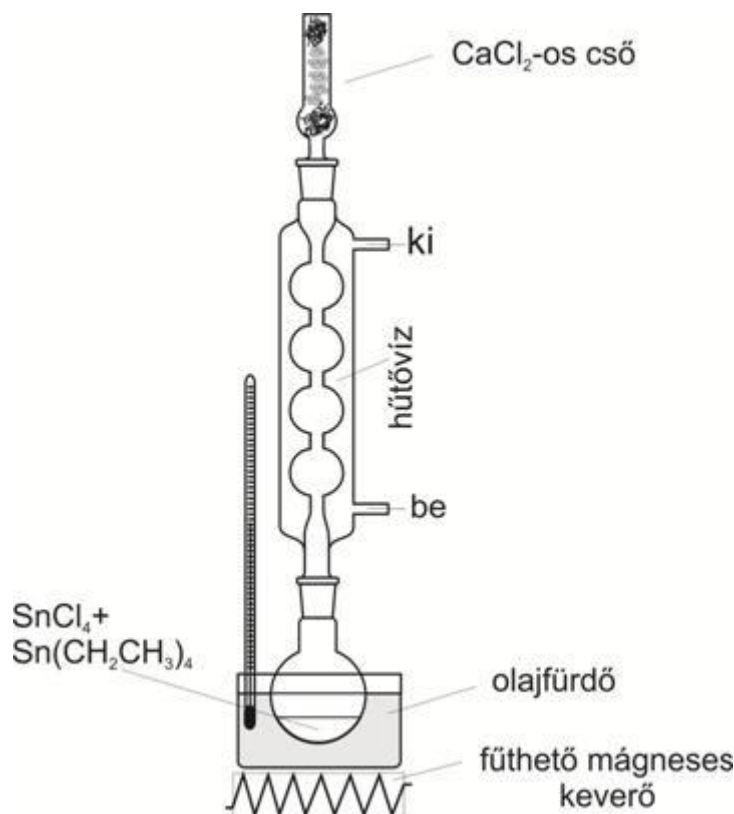
Vigyázat! Az éter fokozottan tűz- és robbanásveszélyes anyag! Az ón(IV)-tetraklorid vízzel, így a levegő nedvességével is hevesen reagál!

Tetraetil-ón ((C₂H₅)₄Sn) előállítása



Egy 250 cm³-es száraz kétnyakú lombikba bemérünk 6,1 g (250 mmol) Mg-forgácsot, behelyezünk egy teflonbevonatú mágneses keverőt és a lombikot egy fűthető mágneses keverőre tesszük. A lombik egyik csiszolatába éterhűtőt teszünk, a hűtő felső kivezető nyílását a levegő nedvességének kizárására CaCl₂-os csővel zárjuk le. A lombik másik csiszolatába csepegtető tölcserő helyezünk, és ezen keresztül 25 cm³ vízmentes dietil-étert adagolunk bele. 35 cm³ toluolban feloldunk 17,1 cm³ ($d=1,46 \text{ g/dm}^3$, 229 mmol) etil-bromidot, C₂H₅Br. Az így készült oldatból néhány cm³-t a lombikba engedünk, majd pár I₂-kristályt helyezünk bele, és zárt elektromos fűtéssel, vagy vízfürdőn addig melegítjük, amíg megindul a Grignard-reagens képződése. Az esetleges heves reakció mérséklésére jeges-vizes hűtőelegyet helyezünk készenlétbe! A maradék toluolos oldatot olyan ütemben csepegtetjük, hogy az éter a reakció során fejlődő hőtől éppen forrásban maradjon. A becsepegtetés mintegy 30 percet vesz igénybe, ezt követően az oldatot további 30 percig forraljuk. Ezután hűtés (só-jég) és intenzív keverés közben becsepegtetünk 3,3 cm³ ($d=2,226 \text{ g/mol}$ 28,2 mmol) ón(IV)-tetrakloridot, SnCl₄-t, majd 17 cm³ vízmentes toluolt. A heves reakció lejátékozása után az étert ledesztilláljuk (amíg a párlat hőmérséklete el nem éri a 100 °C-ot). 2 órán át 100 °C-on melegítve tesszük teljessé az alkilezést. Lehűlés után 25 cm³ vizet, majd 40 cm³ 10 g/100 cm³ koncentrációjú HCl-oldatot csepegtetünk be az elegybe erős keverés mellett. A készüléket ezután szétszereljük, a szerves fázist a vizes fázistól választótölcsérrel elválasztjuk, és a vizes részt néhányszor 10 cm³ toluollal extraháljuk. Az egyesített szerves frakciókat 10 cm³ 10 g/100 cm³-es sósavoldattal majd vízzel extraháljuk, majd vízmentes CaCl₂-dal történő szárítás után redős szűrőn szűrjük. Desztillálókészülékben az oldószert eltávolítjuk, majd 12 Hgmm (16 mbar) nyomáson 63-65 °C között szedjük a főpárlatot. Az azonos geometriájú tetrabenzil-ón röntgenszerkezetéről készült animáció itt látható: [link](#)

Dietil-ón-diklorid ((C₂H₅)₂SnCl₂) előállítása



250 cm³-es száraz csiszolatos gömblobbikban jégűtés közben 58,75 g (250 mmol) tetraetil-ón(IV)-et, (C₂H₅)₂Sn 65,1 g (250 mmol) ón(IV)-tetrakloriddal, SnCl₄ elegyítünk. A lombikot visszafolyós hűtővel szereljük fel, ennek kivezető nyílását a levegő nedvességének kizárására CaCl₂-os csővel zárjuk le. Az elegyet kb. 2 órán át 220 °C-os olajfürdön refluxáltatjuk majd Raschig-gyűrűs feltét alkalmazásával frakcionáljuk. 8 Hgmm (10 mbar) nyomáson 94-95 °C-on, 14 Hgmm (18 mbar) nyomáson 108-109 °C-on kapjuk a dietil-ón(IV)-dikloridot, mely a szedőedényben megdermed (op. 84 °C), ezért célszerű azt közvetlenül a desztilláló feltétéhez csatlakoztatni.

Ellenőrző kérdések

1. Milyen Grignard reagens előállítása van szükséges a gyakorlat során? Hogyan kell (általánosan) egy Grignard reagens előállítását elvégezni? Térjen ki a lehetséges szennyezések okozta problémákra is! Írja is fel a gyakorlat során lejátszódó reakciók egyenleteit! Mit gondol, redoxireakciók-e ezek?
2. Egy Grignard reagens nem egységes anyag. Írja fel milyen összetételű vegyületek találhatóak meg benne és a reakciókat is amelyek az adott termékek keletkezéséhez vezettek!
3. Reakcióba lépnek-e és hogyan az előállított ónorganikus vegyületek illetve az ón-tetraklorid vízzel? Mi következik ebből a reakciókörülményekre és a vegyületek későbbi tárolására nézve? A desztilláció során miért alkalmazunk vákuumot?
4. Hányféle (egydimenziós, különböző magot tanulmányozó) NMR spektroszkópiával lenne érdemes vizsgálni a képződött termékeket? Milyen multiplicitású és hányféle csúcsot lehetne megfigyelni az egyes esetekben?
5. Az előállított nyers dietil-ón diklorid terméket még a frakcionált desztilláció előtt ¹H-NMR spektroszkópiai vizsgálatnak vetjük alá. Négy különböző kémia környezetben található etilcsoportot különböztethetünk meg. Ezek aránya egymáshoz képest rendre 3 %, 9 %, 85 %, 3 %. Milyen vegyületekről lehet szó? Mi a legvalószínűbb hozzárendelés? Tartalmazhat-e még valami egyéb vegyületet is a minta, ami nem látható az adott módszerrel?
6. A tetraetil-ón tömegspektrumán jó néhány „csúcscsoport” megjelenik. Adott „csúcscsoporton” belül a legintenzívebb jelek maximumai a következők: m/z = 236/207/179/149/121/27. Azonosítsa be ezek alapján a megfelelő molekulaionokat. Mi lenne a természetes izotópeloszlás alapján várható tömegspektrum csak az m/z = 207-hez, mint legintenzívebb csúcshoz tartozó molekulaion esetében? (Meg kell jegyezni, hogy a valódi

spektrum nem adja tökéletesen vissza ezt az eloszlást. Valószínűleg itt több, egymástól csak kismértékben ($\pm$ egy-két hidrogén) eltérő fő m/z értékhez tartozó molekulaion keverékéről van szó, ahol az egyes molekulaionok egyedi spektrumai ennek megfelelően jelentősen átfednek. A legintenzívebb csúcs alapján csak a főbb/legmeghatározóbb molekulaion azonosítható.)

7. Milyen biztonsági problémák merülnek fel a gyakorlat végrehajtása során? Milyen óvintézkedéseket tenne ezek kapcsán?

3. 6.3. Di- és tribenzil-ón(IV)-diklorid, $((C_6H_5CH_2)_2SnCl_2)$ és $((C_6H_5CH_2)_3SnCl)$ előállítása

A fémorganikus vegyületek alkalmazásának tekintetében az ónvegyületeknek kiemelkedő jelentőségük van. Használják őket pl. PVC stabilizálására, ahol az R_2SnX_2 összetételű vegyületek (ahol R pl. oktil míg X pl. laurát lehet) többek között reakcióba lépnek a műanyag fotodegradációja során keletkező hidrogén kloriddal, meggátolva a további autokatalitikus folyamatokat. Szilikonok szobahőmérsékletű vulkanizálására lehet használni pl. a dibutil-ón-diacetátot. Az organoón vegyületek egy része pedig kiváló „biocid” leginkább gombásodás, atkák illetve rovarok ellen használatosak; előnyük, hogy a magasabbrendű élőlényekre alig, míg szervesetlen bomlástermékeik egyáltalán nem veszélyesek.

Előállításukra alapvetően három különböző lehetőség van:

1. Ón-tetrakloridból kiindulva Grignard reagenssel (lásd 5.3.), vagy azzal ekvivalens lítiumorganikus vegyülettel mely során mind tetraalkil illetve tetraaril vegyületeket kaphatunk.
2. Ón-tetrakloridból kiindulva trialkil-alumínium reagenssel.
3. Alkil halogenidek és elemi ón reakciójában. (Rochow reakció)

Az R_nSn vegyületek átalakítása részlegesen halogénezett terméké azután már kivitelezhetőek ón-tetrakloriddal végzett cserereakcióban (lásd 5.3) lehetséges.

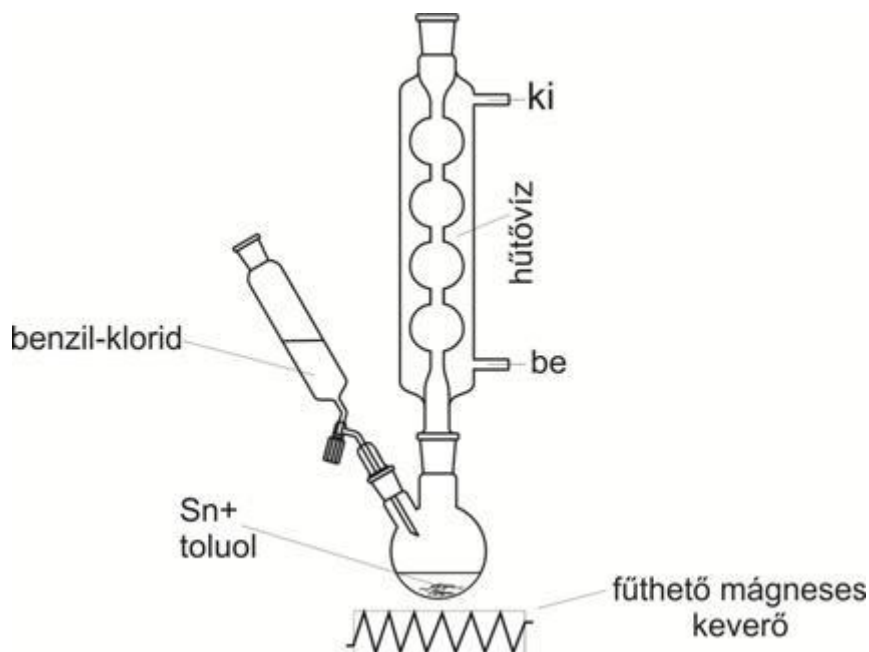
A gyakorlat során a harmadik pontra láthatunk példát, ahol benzoil-kloridot reagáltatunk elemi ónnal, ekkor dibenzoil-ón-diklorid keletkezik. A dibenzil-ón(IV)-diklorid fehér kristályos anyag, op. 163-164 °C, etil-acetátban jól oldódik. Ha ugyanezen reakciót más körülmények között, víz jelenlétében játszadjuk le, akkor a képződő dibenzil-ón(IV)-diklorid átalakul tribenzil-ón(IV)-kloriddá és óntetrakloriddá. (Utóbbi természetesen elhidrolizál vizes közegben.)

A tribenzil-ón(IV)-klorid színtelen, tűs kristályokból álló anyag, op. 142-144 °C. Acetonban, benzolban, kloroformban és etil-acetátban jól, vízben nem oldódik.

Speciális balesetvédelmi tudnivalók

Vigyázat, a benzil-klorid mérgező, maró és éghető folyadék, szúrós szagú, ha bőrre vagy szembe jutna, bő vízzel le kell mosni! Vigyázat, az etil-acetát gyúlékony és illékony folyadék (fp. 76-77 °C)!

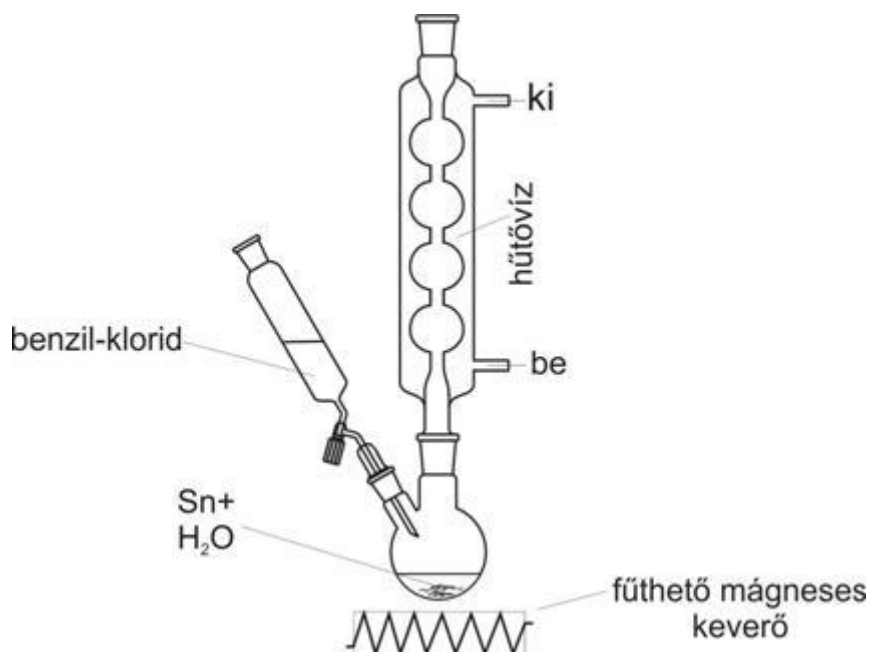
Dibenzil-ón(IV)-diklorid, $(C_6H_5CH_2)_2SnCl_2$ előállítása



Először az elemi ónt megtisztítjuk. A kereskedelmi forgalomban kapható ónport kétszeres tömegű 10 g/100 cm³ koncentrációjú vizes NaOH-oldattal 10 percen át rázzuk, hogy a felületére tapadt zsíros szennyeződések és oxidokat eltávolítsuk. Ezután vízzel semlegesre mossuk, és nedves állapotban frissen használjuk fel. 20 g tisztított ónport (168 mmol) 300 cm³-es háromnyakú lombikba helyezzük és 150 cm³ toluolt adunk hozzá. A lombikot keverővel, visszafolyós hűtővel és csepegtetőtölcsérrel szereljük fel. Elektromos melegítővel erélyes keverés közben felforraljuk az oldatot, 5 perces forralás után a csepegtetőtölcsérből 18,2 cm³ (d = 1,10 g/cm³, 158 mmol) benzil-kloridot, C₆H₅CH₂Cl csepegtetünk hozzá, és a keverést valamint a forralást öt órán keresztül folytatjuk.

A maradék, feleslegben lévő óntól az oldatot még melegen megsűrjük, az ónport acetonnal mossuk. A szerves oldószert desztilláló készülékben ledesztilláljuk, a maradékot etil-acetátból, CH₃COOC₂H₅, átkristályosítjuk.

Tribenzil-ón(IV)-klorid, (C₆H₅CH₂)₃SnCl előállítása



Visszafolyós hűtővel, keverővel és csepegtető tölsérrrel felszerelt háromnyakú lombikba 20 g (168 mmol) az előzőekhez hasonló módon megtisztított ónport és 150 cm³ vizet adunk. A vizes szuszpenziót felforraljuk, és keverés közben, kb. öt perc alatt 18,2 cm³ (d = 1,10 g/cm³, 158 mmol) benzil-kloridot csepegtetünk hozzá. A

forralást és keverést három-öt órán keresztül folytatjuk, ez alatt az ón nagy része elreagál. A termék a forró vízben olajos szuszpenziót képez, amely lehűtésekor megdermed. Az ónport is tartalmazó csapadékot üvegszűrőn szűrjük, és Soxhlet készülékben acetonnal extraháljuk. A termék, amely az aceton desztillálása után kristályosan bedermed, etil-acetátból átkristályosítható.

Ellenőrző kérdések

1. Milyen általános szintézismódszerek léteznek ónorganikus vegyületek előállítására? Írja fel a gyakorlat során lejátszódó reakcióegyenleteket. Redoxi reakciók-e ezek? Ha igen azonosítsa az oxidáló és redukáló vegyületet!

Milyen gyakorlati felhasználása van az ónorganikus vegyületeknek?

2. Milyen proton-proton csatolásokat lehetséges azonosítani egy aromás gyűrű $^1\text{H-NMR}$ spektrumán? Adja is meg ezek tipikus értékeit! Mi lehet az oka annak, hogy az aromás és alifás protonok közötti csatolás szinte soha sem jelentkezik?

3. Hány izotópja van az ónnak, és mennyi ezeknek a magspinje? Melyiket célszerű NMR spektroszkópiai vizsgálatoknak alávetni? Mekkora a természetes gyakorisága ennek az izotópnak, és mekkora a receptivitása a ^{13}C -hez képest? Adott izotóp magspinje alapján tegyen javaslatot, hogy várhatóan gyakran megfigyelhető-e Sn-H csatolások?

4. Reakcióba lépnek-e és hogyan az előállított ónorganikus vegyületek vízzel? Le lehet-e vonni ezek alapján bármilyen következtetést az Sn-C és az Sn-Cl kötések erősségét tekintve?

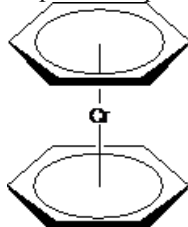
5. A dibenzil-ón-diklorid tömegspektrumán jó néhány „csúcscsoport” megjelenik. Adott „csúcscsoporton” belül a legintenzívebb jelek maximumai a következők: $m/z = 372/337/301/281/246/211/190/182/155$. Azonosítsa be ezek alapján a megfelelő molekulaionokat. Mi lenne természetes izotópeloszlás alapján várható tömegspektrum csak az $m/z = 281$ -hoz, mint legintenzívebb csúchoz tartozó molekulaion esetében? (Meg kell jegyezni, hogy a valódi spektrum nem adja tökéletesen vissza ezt az eloszlást. Valószínűleg itt több, egymástól csak kismértékben ($\pm$ egy-két hidrogén) eltérő fő m/z értékhez tartozó molekulaion keverékéről van szó, ahol az egyes molekulaionok egyedi spektruma ennek megfelelően jelentősen átfed. A legintenzívebb csúcs alapján csak a főbb/legmeghatározóbb molekulaion azonosítható.)

6. Mi az a Soxhlet készülék? Rajzolja le, és magyarázza is el működésének elvét!

7. Milyen biztonsági problémák merülnek fel a gyakorlat végrehajtása során? Milyen óvintézkedéseket tenne ezek kapcsán?

4. 6.4. π -donor arén ligandumok komplexei

Semleges, aromás szénhidrogének fémkomplexeit Hein állította elő először 1919-ben fenil-magnézium-bromid és vízmentes CrCl_3 reakciójával. Akkoriban úgy gondolták, hogy a kapott termék egy polifenil krómvegyület és csak 1954-ben, a ferrocén $[(\eta^5\text{-ciklopentadienil})_2\text{Fe}]$ szerkezetének meghatározása után igazolták, hogy a Hein-féle komplex egy bisz-benzol-króm(0) szendvics típusú komplex.



Bisz-arén típusú szendvicsvegyületek a következő általánosítható reakcióval állíthatók elő:



A képződő $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]^+$ -kation redukciójával nyerhető a semleges króm(0) komplex. A fenti módszer egyéb fémekre és aromás szénhidrogénekre is kiterjeszthető. $(\eta^6\text{-arén})_2\text{M}$ típusú komplexek ismeretesek $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Cr}, \text{Mo}$ és W esetén, míg a kationos $(\eta^6\text{-arén})_2\text{Fe}^{2+}$ és $(\eta^6\text{-arén})_2\text{Mn}^+$ típusú vegyületek ugyancsak gyakoriak és izoelektronosak a fenti $\text{Cr}(0)$ komplexekkel.

A fenti vegyületekben az aromás ligandum neve előtt szereplő η^x előtag a *haptocitás* vagyis kötésszám rövidítése, amely (azaz az x értéke) azt mutatja meg, hogy hány darab egyenértékű fém-szén kötést kialakítva kötődik a szerves ligandum a fémionhoz.

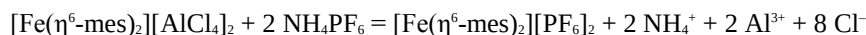
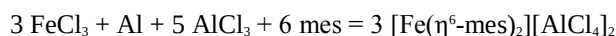
Speciális balesetvédelmi tudnivalók

A vízmentes FeCl_3 és AlCl_3 erősen korrozív anyagok. Bőrre kerülve azonnal mossuk le őket hideg vízzel. Az AlCl_3 finom pora belélegezve és a szemre is irritáló hatású. A dörzsmozsárban maradt kevés AlCl_3 -ot óvatosan, fülke alatt mossuk el vízzel. A mezitilén és ciklohexán is gyúlékony anyagok, csak nyílt láng távollétében melegíthetők.

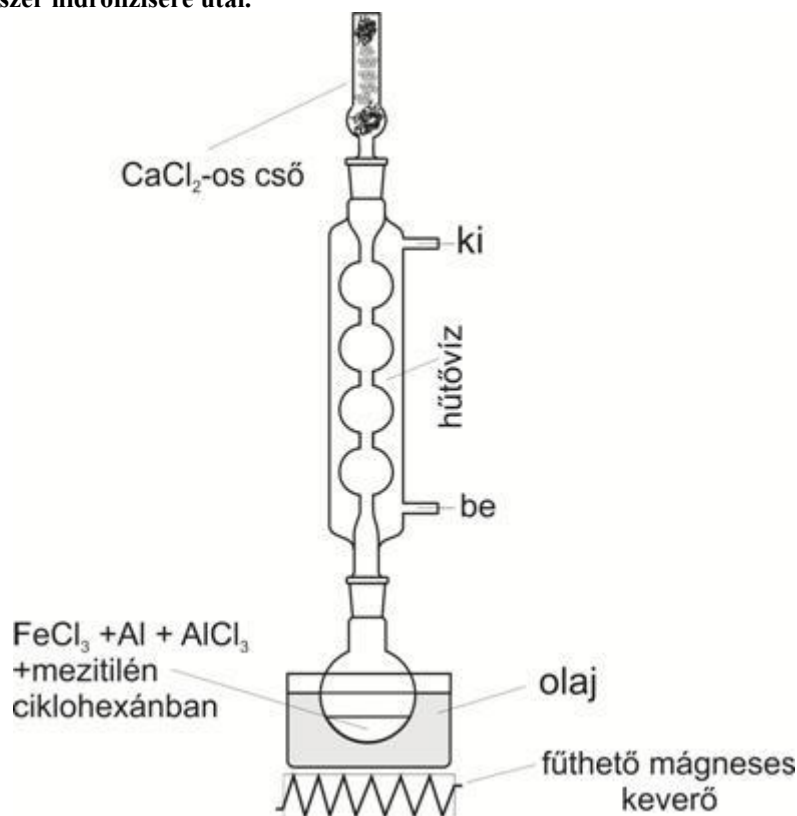
Kísérleti rész

Bisz-mezitilén-vas(II)-hexafluorofoszfát, $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3)_2\text{Fe}][(\text{PF}_6)_2]$

Mezitilén (1,3,5-trimetil-benzol, mes) reakciója vízmentes vas(III)-kloriddal és alumínium-kloriddal alumíniumpor jelenlétében a bisz-mezitilén-vas(II) kationt eredményezi, amelynek $[\text{AlCl}_4]^-$ anionnal alkotott sója könnyen átalakítható a stabil, vízzoldhatatlan hexafluorofoszfáttá:



Az előállításhoz használt reagensok közül több is nedvességérzékeny, emiatt a FeCl_3 -at és AlCl_3 -at gyorsan kell kimérni és ügyelni kell arra, hogy mind a kimért, mind a tárolóedényben levő vegyszer a lehető legrövidebb ideig érintkezzen a levegővel. A jóminőségű vízmentes AlCl_3 sárga színű, szürke vagy fehér színeződés a vegyszer hidrolízisére utal.



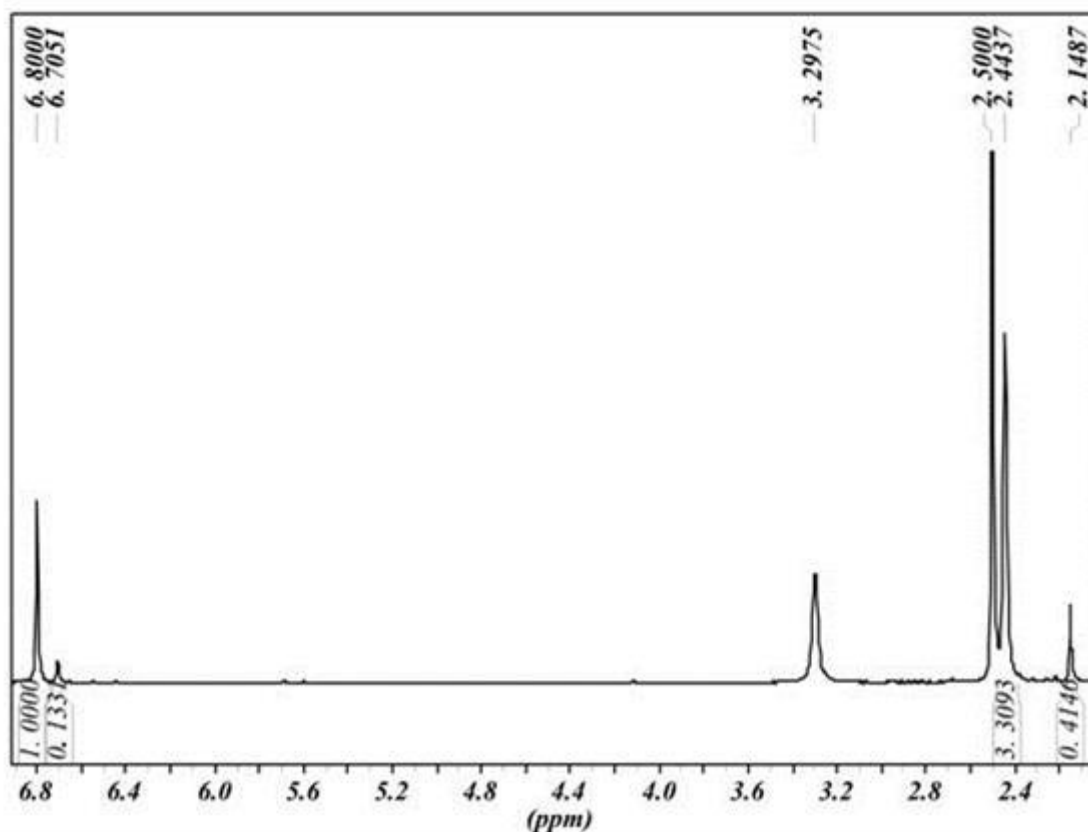
Csiszoltos bemérőedénybe mérjük ki **gyorsan** kb. 2,0 g vízmentes FeCl_3 -at, jegyezzük fel a tömegét, majd tegyük 100 cm³-es csiszoltos lombikba adjunk hozzá 30 cm³ ciklohexánt és egy mágneses keverőtestet. Zárjuk a lombikot egy dugóval. Az FeCl_3 tömege alapján számítsuk ki a megfelelő fenti egyenlet figyelembe vételével a szükséges AlCl_3 , alumíniumpor és mezitilén mennyiségét (utóbbit alkalmazzuk 10 %-os feleslegben), majd mérjük ki és tegyük a lombikba a reagenset. A szükséges AlCl_3 -nál valamennyivel többet száraz dörzsmozsárban kimérés előtt **fülke alatt gyorsan** porítsuk el és csiszoltos bemérőedénybe mérjük. Refluxáltassuk a reakcióelegyet olajfürdőn 2 óráig intenzív keverés közben visszafolyós hűtő és kalcium-

kloridos szárítócső alkalmazásával. Lehűlés után dekantáljuk óvatosan a folyadékot a szilárd termékről egy főzőpohárba majd az utóbbihoz adjuk a számított mennyiségű KPF_6 főzőpohárban készített vizes szuszpenzióját. Intenzív keverés mellett, esetleg egy üvegbot segítségével válasszuk le az összes sötét színű anyagot a lombik faláról és dolgozzuk el, törjük össze a teljes átalakítás céljából. Szűrjük le a terméket Büchner tölcséren, mossuk vízzel és egy kevés etanollal majd szárítsuk meg a halvány narancsszínű anyagot. Számítsuk ki a hozamot. Kristályosítsuk át a termék kb. 200 mg-os részletét forró acetonitrilből, szűrést is alkalmazva.

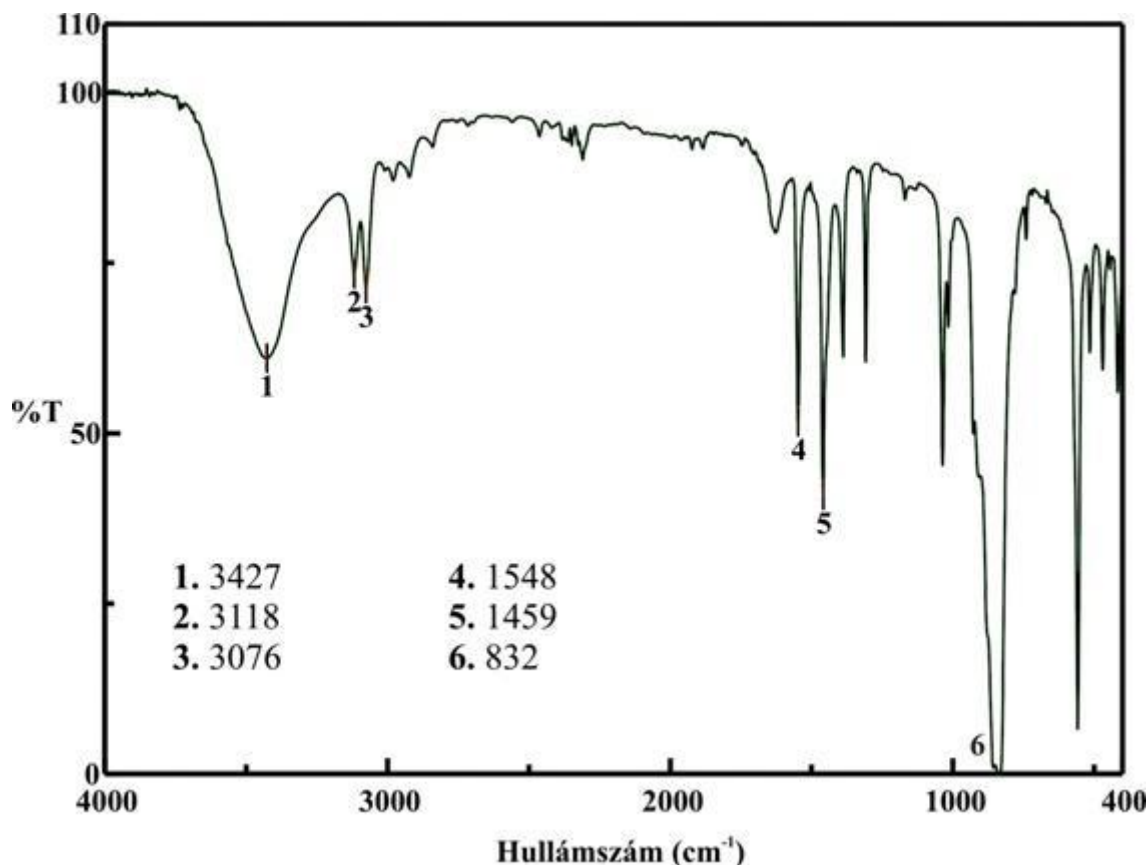
Regisztráljuk a termék ^1H -NMR és IR spektrumát CDCl_3 -ban ill. KBr -ban. Az azonos geometriájú $[\text{Fe}(\eta^6\text{C}_6\text{Me}_6)_2][\text{PF}_6]_2$ (C_6Me_6 = hexametil-benzol) röntgenszerkezetéről készült animáció itt látható: [link](#)

Feladatok

1. Röviden ismertesse a felhasznált reagensek szerepét az előállítás során!
2. Értelmezze a vas-mezitilén kötés természetét. Hogyan támasztja ezt alá a komplex IR spektruma (18. ábra)?
3. Miben tér el a komplexbeli ligandum-fém kötés az izoelektronos króm(0)-benzol komplex megfelelő kötésétől?
4. Milyen fém-ligandum kötéserősségi sorrend valószínűsíthető az alábbi aromásokkal: benzol, 1,3,5-trimetoxi-benzol, hexaciano-benzol? Miért?



17. ábra: A $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3)_2\text{Fe}][(\text{PF}_6)_2]$ ^1H -NMR spektruma DMSO-ban



18. ábra: A $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3)_2\text{Fe}][(\text{PF}_6)_2]$ IR spektruma

Ellenőrző kérdések

1. Rajzolja fel a $[(\eta^5\text{-ciklopentadienil})_2\text{Fe}]$ szerkezetét!
2. Ismertesse a $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3)_2\text{Fe}][(\text{PF}_6)_2]$ előállításának elvét, menetét és írja fel a végbemenő folyamatok rendezett egyenleteit!
3. Mi a szerepe az alumíniumnak és az alumínium-kloridnak a $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3)_2\text{Fe}][(\text{PF}_6)_2]$ előállítása során?
4. Ismertesse a $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3)_2\text{Fe}][(\text{PF}_6)_2]$ előállításával kapcsolatos balesetvédelmi tudnivalókat!
5. Hány és milyen multiplicitású jelet vár a $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3)_2\text{Fe}][(\text{PF}_6)_2]$ $^1\text{H-NMR}$ spektrumában? Válaszát indokolja!
6. A gyakorlat előtt nézzon utána, hogy a 18. ábrán feltüntetett IR spektrumban milyen rezgésekhez rendelhetők a számmal jelölt sávok! Igazolható-e a spektrum alapján a PF_6^- ion jelenléte?

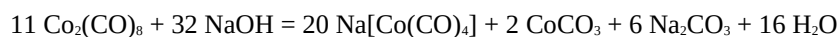
5. 6.5. A $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ előállítása

Az átmenetifémek karbonilkomplexeinek legjelentősebb csoportját a semleges fémkarbonilok mellett a karbonil-metallátok alkotják. Utóbbiak általános képlete $[\text{M}_x(\text{CO})_y]^{n-}$, ahol n általában -1 vagy -2 , vagyis a fémion negatív oxidációs számmal stabilizálódik. A karbonil-metallátok – a fém kis oxidációs száma miatt – érzékenyek oxidatív behatásokra, ugyanakkor a jelentős viszontkoordináció miatt az M-C kötés a kettős kötéshez áll közelebb. Ezt az is alátámasztja, hogy a karbonil-metallátok CO csoportjait közvetlenül nem lehet más ligandumokra kicserélni.

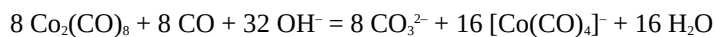
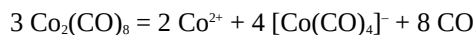
A $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -anion többféle reakcióban képződhet. A dikobalt-oktakarbonilt ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$) a legnegatívabb standardpotenciálú fémek (vagy amalgámjaik) $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -ionná képesek redukálni éter típusú oldószerekben:



Alkoholban oldott NaOH-dal a következő bonyolult sztöchiometria szerint ugyancsak keletkezik $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$:



A fenti bruttó reakció valójában két lépésre, egy diszproporcionálódásra majd egy azt követő redoxireakcióra bontható:

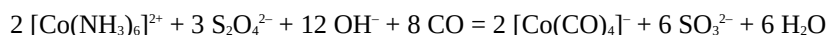


További előállítási lehetőség az ún. bázisreakció, amely során a $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ szerves Lewis-bázisokkal reagálva diszproporcionálódik:

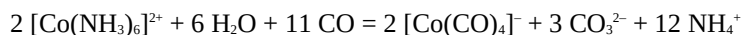


ahol B szerves N- vagy O-donor bázis, alkil-foszfán, izonitril (CNR); $n = 4, 6$.

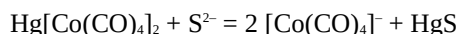
A fenti reakciókból látható, hogy bázisos közegben igen nagy a $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -anion képződési hajlama, ami hasznosítható a Co(II)-vegyületekből való előállításokra is. Az ilyen típusú reakcióknál bázikus közegben, redukálószer jelenlétében a CO hatására keletkezik a $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -anion. Az egyik, a gyakorlaton használt módszer szerint a vizes-ammóniás közegben jelenlevő $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ a nátrium-ditionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) redukáló hatására már 1 bar CO atmoszférában is $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -tá alakul:



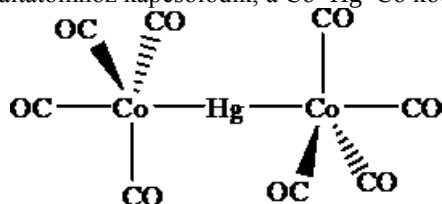
A reakcióban az átmenetileg képződő kobalt-szulfoxilát-ammónia addíciós vegyületből ($\text{CoSO}_2 \cdot x \text{NH}_3$) képződik a $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -anion. A másik, az iparban használt Reppe-féle módszer során nagy nyomású CO-dal (95 atm, 120 °C) végzik a redukciót:



A $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -anion alkálifémsói szintelen, vízzel oldható, oxidációra igen érzékeny, ionos jellegű anyagok. Ezeket elsősorban d^{10} elektronszerkezetű átmenetifém-ionokkal (Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}) reagáltatva vízben nem oldódó, kovalens jellegű vegyületek képződnek, amelyek szerves oldószerekben oldódnak, de nem mutatnak vezetőképeséget. Ezek közül is kitűnik a narancs színű $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, amely szokatlanul stabilis, oxigénre nem érzékeny, vákuumban szublimálható. A $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ felhasználásával könnyen lehet $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ aniont tartalmazó oldatot előállítani:



$\text{AHg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ szerkezete két, csúcsával egybekapcsolódó, keresztezett állású trigonális bipiramis. A molekulában a higanyatom két kobaltatomhoz kapcsolódik, a Co–Hg–Co kötés lineáris:



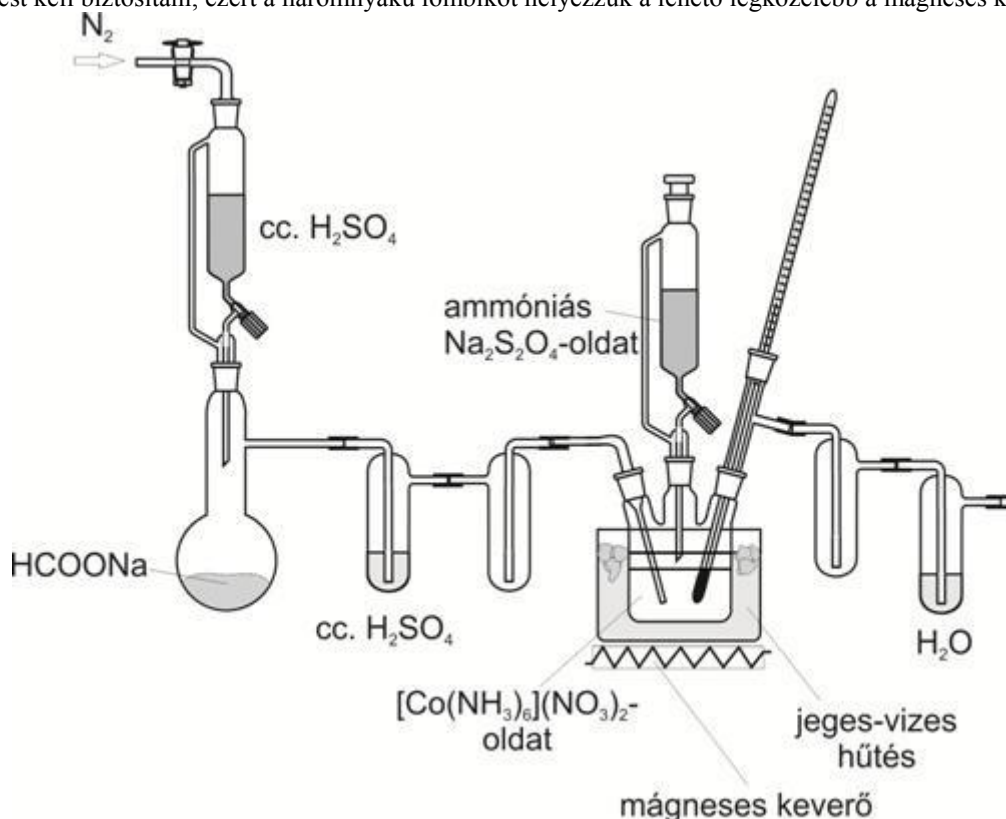
Speciális balesetvédelmi tudnivalók

A gyakorlat során használt aceton tűzveszélyes. A formaldehid és ammónia mérgező, a szén-monoxid és $\text{Hg}(\text{CN})_2$ erősen mérgező anyagok. A tömény kénsav erősen maró. A kísérletet, valamint a termék előállítására szolgáló berendezés szétszedését és kimosását fülke alatt végezzük. Valamennyi karbonil komplex erősen mérgező, csak fülke alatt és kesztyűben szabad velük dolgozni, megsemmisítésükre brómos víz használható.

Kísérleti rész

A karbonilok, illetve karbonilszármazékok előállításánál a reaktív közeg miatt oxigén távollétében kell végezni a reakciót. Szereljük össze az ábrán látható készüléket. A 3 nyakú lombik elhelyezésénél ügyeljünk arra, hogy a

közel függőleges állású oldalsó nyakba kerüljön a hőmérő. A $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -anion előállításánál intenzív kevertetést kell biztosítani, ezért a háromnyakú lombikot helyezzük a lehető legközelebb a mágneses keverőhöz.



Helyezzünk a frakcionáló lombikba 60 g nátrium-formiátot, a csepegtető tölcserbe 110 cm³ cc. H₂SO₄-at, majd tegyünk csapos N₂ bevezetőcsövet a csepegtető tölcser tetejére és közepes ütemben áramoltassunk N₂ gázt a készüléken keresztül. Közben készítsünk 400 cm³ 12%-os NH₃-oldatot cc. NH₃ és kiforralt, N₂-vel kibuborékolgatott víz 1:1 arányú elegyítésével. A kész oldaton lassan buborékolassunk át N₂-t és N₂ alatt tároljuk.

Helyezzünk a háromnyakú lombikba mágneses keverőttestet, majd portölcserrel 8,75 g (30 mmol) Co(NO₃)₂·6H₂O-et és 10 perces N₂-es mosatás után adjunk a lombikba 20 cm³ oxigénmentes vizet. A só oldódása után N₂ áramban adjunk a lombikba 200 cm³ 12 %-os NH₃ oldatot, majd tegyünk a csepegtetőtölcserbe 10 g szilárd Na-ditionitot. Adjunk a sóhoz 110 cm³ 12 %-os NH₃-oldatot és egy hosszú, vékony Ni spatulával kevergetve oldjuk fel a Na-ditionitot. Közben jeges vízben hűtsük le a lombikban levő [Co(NH₃)₆]²⁺-oldatot 10 °C-ra és a reakció befejezéséig **tartsuk azt 10-15 °C között!** Ha a Na-ditionitot nagyrésze feloldódott, zárjuk le a csepegtetőtölcserét és szüntessük meg a N₂ áramlatat. Fejlesszünk CO gázt és áramoltassuk át a készüléken gyorsütemben azt kb 10. percig. Ezután állítsuk be a CO áramlási sebességét kb. 3-4 buborék/perc-re. Vegyük leggyorsabbra a kevertetést és adagoljuk **igen lassan** a Na-ditionit oldatot úgy, hogy az kb. 3 óra alatt fogyjon el a csepegtetőtölcserből. A teljes beadagolás után még 10 percig kevertessük a reakcióelegyet, majd a csepegtetőtölcserén át adjunk be 1 cm³ 35 %-os formaldehidet a feleslegben levő redukálószer megkötésére. 10 perc múlva lassabb kevertetés mellett adjuk a reakcióelegyhez 5 g Hg(CN)₂ 50 cm³ 12 %-os NH₃-ban készített, oxigénmentes oldatát, amikor a nyerstermék csapadék formájában kiválik. 5 perces N₂-átáramoltatás után szedjük szét a CO-mentesített készüléket. Szűrjük le a csapadékot fülke alatt üvegszűrőn, mossuk NH₃-mentesre vízzel, majd kevergetés mellett acetonnal oldjuk ki a terméket a csapadékból. Hagyjuk állni rövid ideig a narancsszínű acetonos oldatot, majd redős szűrőn távolítsuk el a kevés szennyező higanyt és higany-szulfidot. A tiszta acetonos oldathoz **kis részletekben** adjunk összesen az oldattal azonos térfogatú vizet majd hagyjuk állni a kristálykiválás befejeződéséig. Szűrjük le a narancsszínű kristályokat és szárítsuk meg őket exsikkátorban. Számítsuk ki a hozamot!

Ellenőrző kérdések

1. Milyen módszerrel állíthatók elő fémkarbonilok és karbonil-metallátok vizes közegben?
2. Ismertesse a Hg[Co(CO)₄]₂ előállításának az elvét és lépéseit.

3. Rajzolja le a $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ előállítására szolgáló készüléket és jelölje a részeit illetve az abban elhelyezett reaktánsokat!

4. Ismertesse a $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ előállítására vonatkozó balesetvédelmi tudnivalókat!

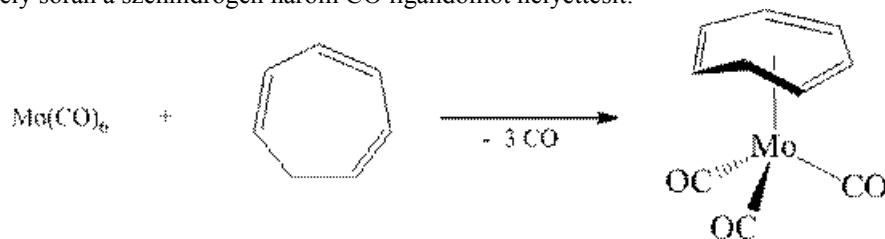
5. Értelmezze a fém-szén kötés természetét a karbonilokban! Milyen hatással van a központi fém redukciója az M-C kötés erősségére? Miért?

6. 6.6. $[\text{Mo}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ előállítása és vizsgálata

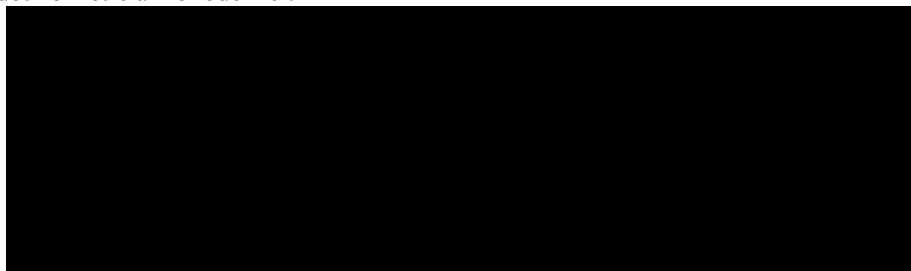
Az egymagvú biner átmenetifém-karbonilok $\text{M}(\text{CO})_x$ általános képlettel megadható molekularácsos vegyületek, melyekben a fém oxidációs száma zérus. A fém szokatlan, kis oxidációs száma a ligandum molekulákkal megvalósuló σ -donor π -akceptor kölcsönhatás révén stabilizálható ezekben a vegyületekben. Az M-C kötés létrejötte úgy értelmezhető, hogy a CO molekuláról elektronsűrűség kerül a fém részlegesen betöltött d pályájára (σ -donálás) és ezzel párhuzamosan a fémion d pályájáról maximálisan két elektron kerül a ligandum legkisebb energiájú üres (LUMO) molekulapályájára (vizontkoordináció).

Az átmenetifém-karbonilok változatos kiindulási anyagai egyéb fémorganikus vegyületek előállításának. Ennek az az oka, hogy a szén-monoxid ligandumok viszonylag könnyen helyettesíthetők más, például π -donor szénhidrogénekkel. A gyűrűs π -donor ligandumok közül kiemelkedő jelentőségűek az aromások és ezek ún. fél- vagy teljes szendvics típusú vegyületei.

A gyakorlat során a cikloheptatrién (C_7H_8) és $\text{Mo}(\text{CO})_6$ reakciójával fogunk félszendvics szerkezetű komplexet előállítani, amely során a szénhidrogén három CO ligandumot helyettesít:



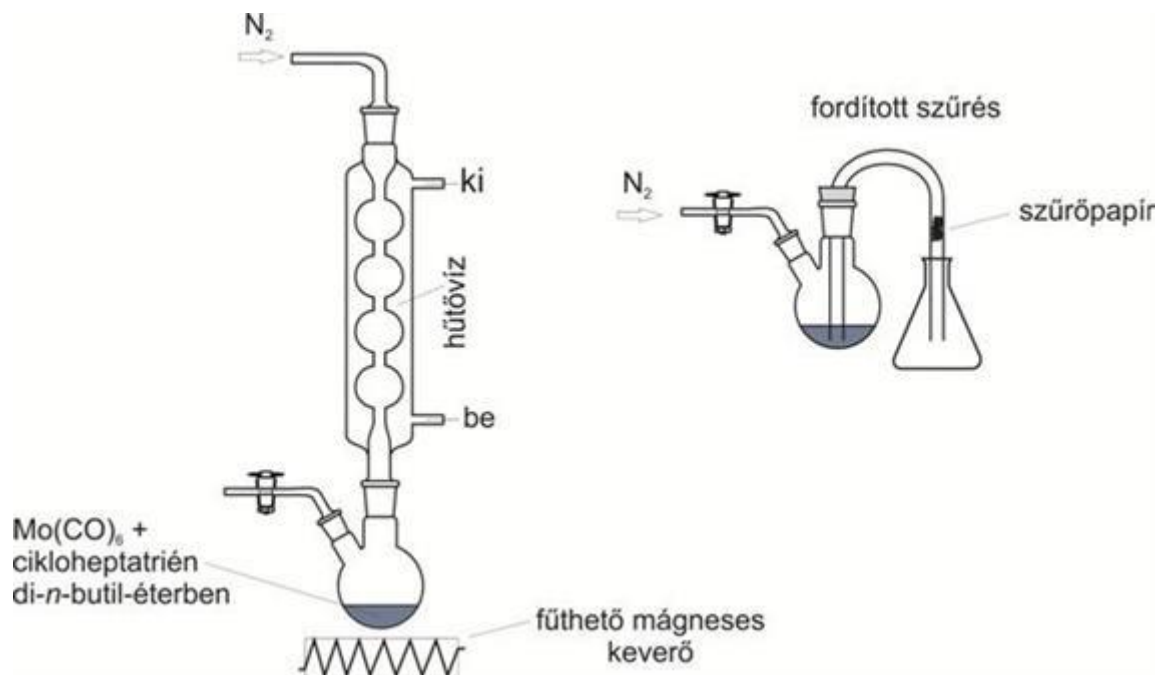
A képződő $[\text{Mo}(\text{C}_7\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ -ban a koordinálódó szénhidrogén hidridion-elvonással könnyen a C_7H_7^+ cikloheptatrienil (tropílium) kationná alakítható. Az így képződő $[\text{Mo}(\text{C}_7\text{H}_7)(\text{CO})_3]^+$ ionban a tropíliumion, amely teljesen síkalkatú, valamennyi szénatomjának részvételével hét egyenértékű Mo-C kötést, ún. heptahapto (η^7) kötésmódot hoz létre a molibdénnel:



Speciális balesetvédelmi tudnivalók

A $\text{Mo}(\text{CO})_6$ molekularácsos, illékony szilárd anyag és nagyon mérgező. Csak jól szellőző fülkében szabad dolgozni vele, kerüljük az elszóródását.

Kísérleti rész



Egy kétnyakú csiszolatos 150 cm³-es gömblombikhoz illesszünk csiszolatos gázbevezetővel szerelt hűtőt, a másik nyílásához pedig egy csiszolatos csappal ellátott gázkivezetőt. Tegyük a lombikba néhány forrkövet, 3,0 g Mo(CO)₆-t, 30 cm³ di-*n*-butil-étert és 10 cm³ cikloheptatriént. Öblítsük át a készüléket 5-10 percig nitrogéngázzal úgy, hogy a hűtőn keresztül vezessük be a gázt, ami a másik nyitott csapon keresztül távozik. Zárjuk el a gázkivezetőt, majd a nitrogénbevezetés megszüntetése után forraljuk a reakcióelegyet nitrogén atmoszférában 2-3 óráig. Melegítés közben a rendszer a hűtőn keresztül a gázbevezető felé tud tágulni. Ha a reflux közben a Mo(CO)₆ a hűtőbe szublimál, zárjuk el a hűtővizet és hagyjuk, hogy az oldószer visszamossa azt a lombikba. A reakció végén hagyjuk a lombikot nitrogénáramban lehűlni.

A lezárt gázkivezetővel együtt vegyük le a lombikot a hűtőről és gyorsan csatlakoztassuk egy rotációs vákuumbepárlóhoz majd távolítsuk el az oldószert. Figyeljünk arra, hogy a kétnyakú lombik szabadon tudjon forogni a bepárlás közben, majd hagyjuk vákuumban a rotációs vákuumbepárlón lehűlni. Közben oxigénmentesítsünk 80 cm³ petrolétert (fp. 60-80 °C) néhány perces nitrogén átbuborékolatással egy lombikban. Csatlakoztassunk a rotációs vákuumbepárlón lehűlt lombik lezárt csapjához nitrogénbevezető csövet, nyissuk ki a csapot és vegyük le a lombikot a rotációs vákuumbepárlóról. Öntsünk a lombikban levő vörös nyerstermékhez 60 cm³ oxigénmentesített petrolétert nitrogénbevezetés mellett és illesszük vissza a lombik szabad, másik nyílására a már használt hűtőt, amely tetejéről előzőleg leszereltük a gázbevezetőt. Forraljuk fel a lombik tartalmát a termék feloldására. A kioldott terméket tartalmazó forró oldatot juttassuk fordított szűréssel egy Erlenmeyer-lombikba a következők szerint. A nitrogénbevezetés fenntartásával vegyük le a kétnyakú lombikot a hűtőről és legyünk a szabad nyílásába egy dugót, amiben változtatható magasságú, kiszélesített végű U-cső található. Előzőleg a cső végére szűrőpapírt erősítettünk. A cső másik vége az Erlenmeyer-lombikba ér. Áramoltassunk 1 percig nitrogént a rendszeren, úgy, hogy a szűrő cső csak a lombik gázterébe ér, majd nyomjuk le a szűrőt az oldatba és hagyjuk, hogy a forró oldat az Erlenmeyer-lombikba szűrődjön a nitrogén túlnyomás segítségével. A szűrés végén zárjuk az Erlenmeyer-lombikot és tegyük fagyasztószekrénybe. Szűrjük a kivált [Mo(C₇H₈)(CO)₃] kristályokat és szárítsuk őket levegőátszivattal. Mérjük le a termék tömegét és számítsuk ki a hozamot!

Oldjunk fel 0,21 g [Mo(C₇H₈)(CO)₃]-t 5 cm³ diklórmétánban, szükség esetén szűrjük az oldatot és adjuk hozzá 0,29 g Ph₃C⁺BF₄⁻ 5 cm³ diklórmétános oldatát. Szűrjük kb. 10 perc elteltével a kivált narancssárga terméket, majd mossuk néhány csepp hideg diklórmétánnal és szárítsuk meg levegőátszivattal.

Mérjük le a [Mo(η⁷-C₇H₇)(CO)₃]BF₄ tömegét és számítsuk ki a hozamot!

Ellenőrző kérdések

1. Milyen pontcsoportba sorolható a [Mo(η⁷-C₇H₇)(CO)₃]⁺-kation?

2. Mi a hajtóereje a molibdénhez koordinálódott semleges cikloheptatrién molekulából a tropílium-kation képződésének?
3. Hány elektronos komplexnek tekinthető a $[\text{Mo}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\text{CO})_3]\text{BF}_4$? Mennyi a központi fém oxidációs száma?
4. Mit jelent a „heptahapto” kifejezés?
5. Hány és milyen multiplicitású jelet vár a termék ^1H -NMR spektrumában?
6. Hogyan, milyen módszerrel tudná igazolni a CO ligandumok és a tetrafluoroborát anion jelenlétét a termékben?
7. Adott fém félszendvics típusú vegyületei esetén milyen ligandum-fém kötése erősséget vár a következő aromás rendszerekkel: tropílium kation (C_7H_7^+), benzol (C_6H_6), pentametilciklopentadienil-anion (Me_5C_5^-)? Indokolja a választ!

7. fejezet - 7. Bioszervetlen kémiai modellvegyületek előállítása és vizsgálata

1. 7.1. A cisz- és transz-bisz-glicinátó-réz(II)-monohidrát, $[\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{NH}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ előállítása

Kinetikailag inert pl. Co(III)-komplexek esetében az izomerek elválasztása anion vagy kation cserélő gyantákon kivitelezhető.

Kinetikailag labilis komplexek esetén a izomerek elkülönítése kromatográfias módszerekkel nem lehetséges, hiszen a gyors egyensúlyi folyamatok révén mindig beáll a termodinamika diktálta arány. Ilyenkor, ha nem enantiomerpárról (mint pl. Λ - Δ izomerek a trioxalato-komplexek esetében) hanem fizikai tulajdonságaikban is eltérő pl. cisz-transz izomerekről van szó, akkor oldhatóságbeli különbség alapján kristályosítással hozzájuthatunk az adott körülmények között rosszabbul oldódó izomerhez, jelen esetben a cisz termékhez.

Érdekes adalék, hogy a cisz-transz átalakulás 180°C-on szilárd fázisban is végbemegy, és a magasabb hőmérsékleten stabilabb transz forma keletkezik.

Mindkét termék égszínkéék színű, a cisz-termékben a glicin karboxilát-csoportjai azonos, a transz-termékben áttellenes oldalon helyezkednek el a réz(II)-ion ekvatoriális koordinációs síkjában. A két izomert infavörös spektroszkópiai módszerrel lehet jól megkülönböztetni és igazolni a szerkezetüket.

Speciális balesetvédelmi tudnivalók

Az etanol tartalmú oldatok gyúlékonyak lehetnek, nyílt lángon tilos melegíteni őket!

A cisz izomer előállítása

2,0 g (10 mmol) réz(II)-acetát-monohidrátot, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ visszafolyós hűtővel felszerelt csiszolatos gömblobbikban, 25 cm³ forró vízben feloldunk és 70 °C-os vízfürdőre tesszük. Az oldathoz 25,0 cm³ etanolt adunk. 1,5 g (20 mmol) glicint, $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ feloldunk 25 cm³ 70 °C-os vízben és a réz(II)-acetát oldathoz öntjük. A reakcióelegyet jeges vízfürdőn lehűtjük, termékként a kék színű, tús kristályokból álló cisz- $[\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{NH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$ -t kapjuk, amit üvegszűrőn leszűrünk. A terméket etanollal mossuk, és szabad levegőn szárítjuk.

A transz izomer előállítása

A transz-komplex előállításához a szárított cisz-termékből indulunk ki. Az előbbi pontban nyert szűrlet 10 cm³-éhez 1,5 g (6,5 mmol) cisz-komplexet valamint 1,0 g (13 mmol) glicint teszünk, és csiszolatos gömblobbikban, visszafolyós hűtő alkalmazása mellett 1 órán át refluxáltatjuk. A kapott szilárd anyagot forrón szűrjük, és levegőn szárítjuk. A transz-termék úgy is előállítható, ha a cisz-terméket 10-15 percen át 180 °C-ra előmelegített szárítószekrényben hőkezelésnek vetjük alá.

IR spektrumok felvétele

Mindkét mintából mérjük ki 0,5-1,0 mg közötti tömeget majd adjunk hozzá finoman elporított, száraz (exszikkátorban tárolt) káliumbromidból, KBr, 150-200 mg közötti mennyiséget. Egy mozsárban homogenizáljuk a mintát néhány percig, majd helyezzük a mintát a rozsdamentes acélból készült pasztillázóba. Először helyezzünk bele az egyik kis acélkorongot, majd a mintát végül a másik acélkorongot, végül hidraulikus prés segítségével tömörítsük a mintát gyakorlatilag átlátszóvá 700 bar körüli nyomás segítségével néhány másodpercig. A gyakorlatvezető segítségével vegyük fel az elkészített minta IR spektrumát, és értelmezzük a 200 és 600 cm⁻¹ közötti tartományon felismerhető különbséget!

Ellenőrző kérdések

7. Bioszervetlen kémiai
modellvegyületek előállítása és
vizsgálata

1. Milyen pontcsoportba sorolható a két izomer molekula? Váolja fel a két izomert! Hánytagú kelátgyűrűk alakulnak ki? Általánosan melyek a legstabilabb tagszámú gyűrűk? Mivel lehet ezt magyarázni?
2. Négy-négy normálrezgés azonosítható mindkét molekula esetében. Rajzolja fel ezeket! Milyen általános szabály vonatkozik, mely rezgésekhez tartozó átmenet jelenhet meg csak az IR spektrumban?
3. A Cu(II) milyen tulajdonságával magyarázná, hogy még a glicin jelentős feleslegének esetében sem kell a trizskomplex képződésétől tartani? Hasonló-e a helyzet a Zn(II) illetve a Ni(II) esetén? Indokolja is a választ!
4. Egy tetszőleges ligandum különböző kétértékű 3d fémionokkal képzett komplexeit vizsgáljuk. Valószínűsítse a stabilitás szerinti sorrendet, rendezze ez alapján a következő fémionokat: Co(II), Cu(II), Fe(II), Mn(II), Ni(II) és Zn(II). Hogy nevezik azt a tapasztalati szabályt, amely alapján felállította a sorrendet? Adjon meg egy olyan esetet, amikor jelentős az eltérés az adott sorozattól!
5. 1,0250 g bisz-glicinátó-réz(II)-monohidrátot salétromsavas, peroxidos feltárásnak vetettünk alá. A feltárást követően 100,00 cm³ törzsoldatot készítettünk belőle, és annak 1,00 cm³-es részleteit 10 cm³ ecetsav/acetát puffer alkalmazása mellett 0,05015 mol/dm³ koncentrációjú EDTA mérőoldattal titráltuk meg PAN (1-(2-piridil-azo)-2-naftol) indikátor mellett. 8,90 cm³ fogyás esetén vajon tisztának tekinthető-e a minta?
6. A bisz-glicinátó-réz(II)-monohidrát vizes oldatának tömegspektrumában a következő csúcsok voltak azonosíthatók:

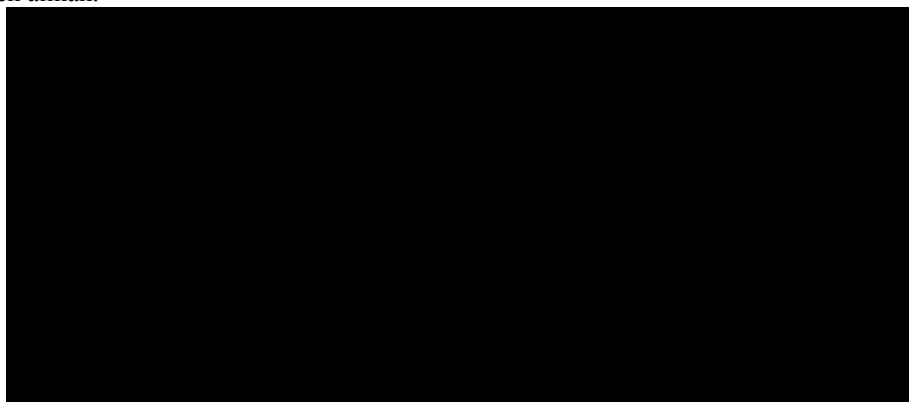
m/z	87	88	106,5	107,5	138	140	173	175	212	214	287	289
relatív intenzitás %	35	16	31	14	100	45	26	12	85	38	3,5	1,5

Azonosítsa a jeleket! Honnan lehet felismerni, hogy mekkora töltéssel rendelkezik a molekulaion?

7. Milyen jellegű ESR spektrumot várna adott izomer pormintájának, vizes oldatának és fagyasztott vizes oldatának mérése esetében? Adja is meg a valószínűsíthetően megjelenő csúcsok számát! Megkülönböztethető-e ESR módszerrel a cisz és transz izomer?

2. 7.2. Kobalt-szén kötés a kémiában és a biológiában

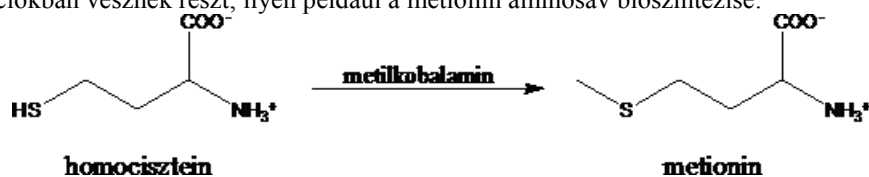
A kobalt létfontosságú nyomelem, hiánya vészes vérszegénységhez és akár halálhoz is vezethet. A kobalt az ún. kobalamin nevű koenzimekben található, amelyek egyik képviselője a cianokobalamin, másnéven B₁₂ vitamin. A koenzimek fehérjékhez kötődve hozzák létre az enzimeket, amelyek azután különböző kémiai folyamatokat katalizálnak. A kobalaminok ezidáig az egyetlen olyan természetesben megtalálható vegyületsalád, amelyek kobalt-szén kötést tartalmaznak, vagyis a fémorganikus vegyületek közé tartoznak és jelenleg is a kutatás homlokterében állnak.



Valamennyi kobalamin szerkezete hasonló: az oktaéderes kobaltion egy korrinvázis tetraaza makrociklusban található és egy imidazolgyűrű továbbá egy alkilcsoport kapcsolódik még hozzá. A metilkobalamin (amelyben az alkilcsoport egy metilcsoport) szerkezete a fenti ábrán látható. A koenzim legfontosabb szerkezeti eleme a kobalt-szén kötés, mert ez a kötés hasad az enzim katalitikus ciklusa során. A kobalamin alapú enzimek két

7. Bioszervetlen kémiai
modellvegyületek előállítása és
vizsgálata

típusú átalakulást katalizálnak az alkilcsoport minőségétől függően. Ha az alkilcsoport metil, akkor az enzimek metilálási reakciókban vesznek részt; ilyen például a metionin aminosav bioszintézise:



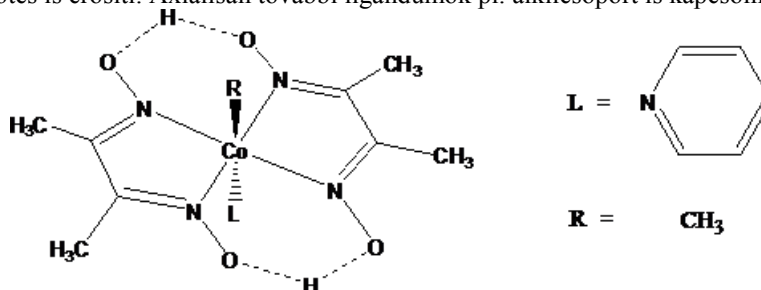
A természetben kialakuló, erősen mérgező metil-higany szervetlen higany sókból való képződése is a bakteriális metilkobalaminok működésére vezethető vissza.

A kobalaminok másik csoportját olyan koenzimek alkotják, amelyekben az alkilcsoport egy adenzil. Ezek szénláncok szerkezeti átrendeződését katalizálják, például szukcinátion képződését metilmalonáttól, amely folyamat a citromsav ciklus fontos lépése:



A CH_3^+ -forrásként szolgáló metilkobalaminnal ellentétben az adenzilkobalamin a kobalt-adenzil kötés homogén hasadásával iniciál reakciókat. A képződő adenzil gyök a szubsztátról egy hidrogénatomot választ le, ami a szénlánc átrendeződését eredményezi.

A kobalaminok összetett szerkezete következtében a kobaltion környezete nehezen tanulmányozható. A kobaloximok (lásd a lenti ábrát) a kobalaminok olyan egyszerűbb modellvegyületei, amelyek katalitikus tulajdonságaikban hasonlóak az eredeti koenzimekhez, ugyanakkor sokkal könnyebben vizsgálhatók. A kobaloximokban két dimetilglioximát ligandum nitrogénjeiken keresztül koordinálja a fémiont és a síkalkatú szerkezetet két H-kötés is erősíti. Axiálisan további ligandumok pl. alkilcsoport is kapcsolhatók a kobaltionhoz.



Speciális balesetvédelmi tudnivalók

A gyakorlat során használt metanol, piridin, dietiléter, nátrium-tetrahidridoborát gyúlékony anyagok. A metil-jodid erősen mérgező és rákkeltő hatású. A piridin mérgező.

Kísérleti rész

Piridin-metil-bisz(bután-2,3-dioximáto)kobalt(III)

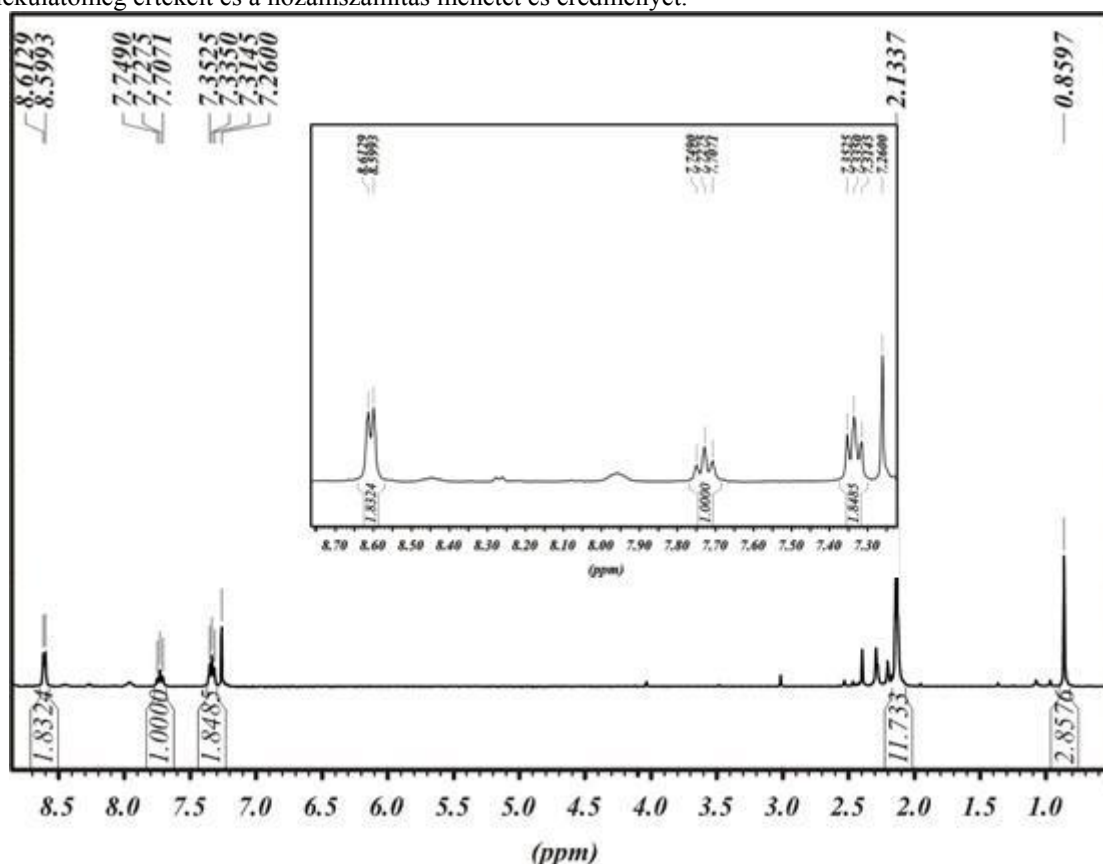
Szereljük fel egy 100 cm³-es kétnyakú csiszolatos lombikot gázbevezető csomaggal, míg a másik függőlegesen befogott nyakba egy dugó kerüljön. Tegyük a lombikba egy mágneses keverőt, 2,0 g CoCl₂·6 H₂O-t, 2,0 g dimetil-glioximot és 40 cm³ metanolt. A gázbevezető csomaggal segítségével, ami elé egy vizes buborékszámológát is szereltünk, áramoltassunk a berendezésen nitrogént; ekkor a gáz a laza csiszolatos dugó mellett távozik, és kevertetés mellett oldjuk fel a szilárd anyagokat. Kis főzőpohárban oldjunk fel 0,64 g NaOH-ot 5 cm³ vízben és nitrogén ellenáram mellett öntsük a lombikba, majd automata pipettával adjunk még be 0,9 cm³ piridint is. Kevertessük 20 percig a reakcióelegyet nitrogénáram mellett (laza dugóval), majd hűtsük jégbe a lombikot. Amíg a lombik hűl, oldjunk fel 0,75 g NaOH-ot és 0,9 g NaBH₄-et 5 cm³ vízben és adjuk az oldatot a hideg reakcióelegyhez. Ilyenkor az oldat megsötétedik a Co^I(dmgH)₂(py)⁻ képződése miatt. Ezután rögtön adjunk a lombikba 0,6 cm³ metil-jodidot automata pipettával, majd zárjuk le az edényt a dugóval és szüntessük meg a nitrogén áramoltatását. Kevertessük jégben további 40 percig a reakcióelegyet. Öntsük a lombik tartalmát főzőpohárban levő 40 cm³ vízbe, majd szűrjük le G3-as üvegszűrőn a kivált világosbarna komplexet és levegőátszívattal 5 percig szárítsuk. Tegyük a szilárd anyagot 100 cm³-es bőnyakú Erlenmeyer-lombikba és

7. Bioszervetlen kémiai
modellvegyületek előállítása és
vizsgálata

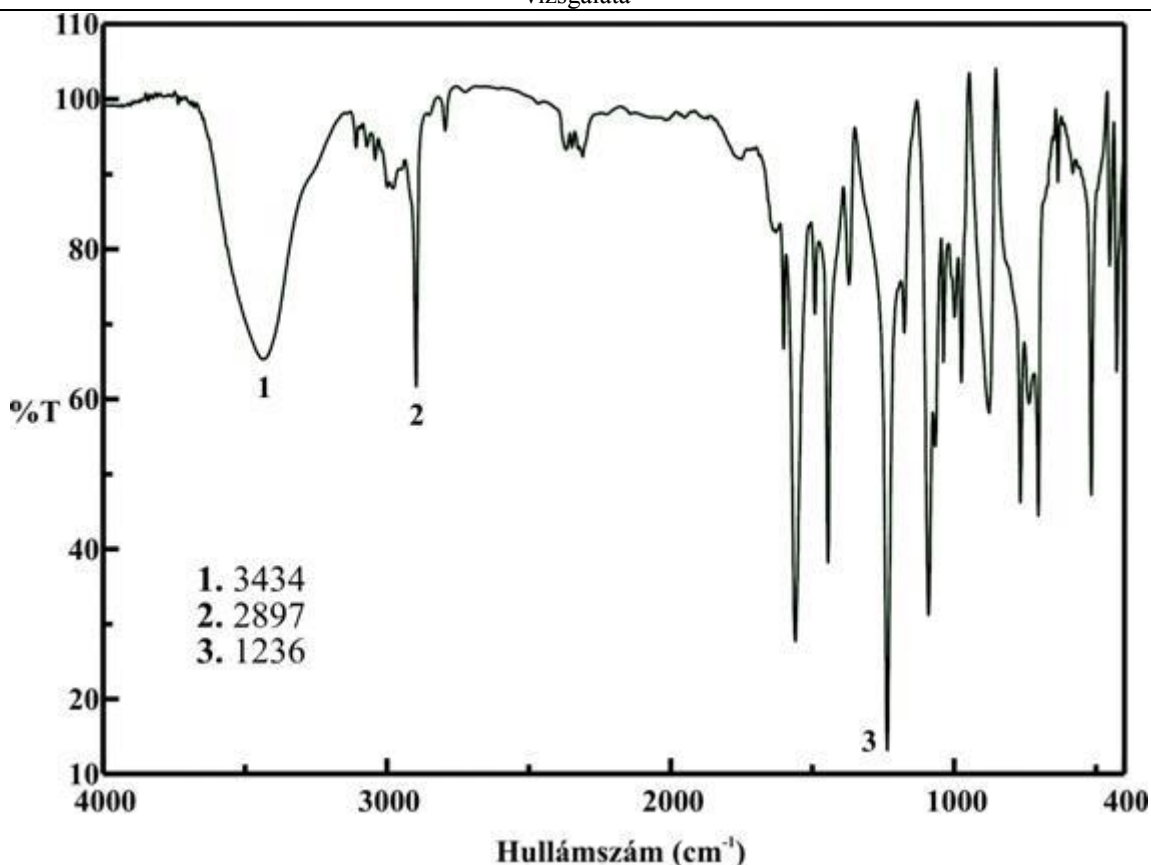
adjunk hozzá 20 cm³ metanolt. Óraüveggel fedjük le majd fülke alatt vízfürdőn melegítjük rázogatás közben a keveréket forrásig. További kis mennyiségű metanol adagolásával teljesen oldjuk fel a komplexet. Adjunk a forró oldathoz 10 cm³ vizet és rázogatás nélkül hagyjuk lassan lehűlni. Hűtsük jégbe a már hideg oldatot a teljes kristályosodás elősegítésére. Szűrjük le a kivált narancsszínű kristályokat G3-as szűrőn és mossuk 5 cm³ éterrel majd levegőátszívattal szárítsuk meg. Mérjük le a termék tömegét és számítsuk ki a hozamot. Regisztráljuk a komplex IR (KBr pasztilla) és ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumait! A komplex röntgenszerkezetéről készült animáció itt látható: [link](#)

Feladatok

1. Tanulmányozzuk a két vegyület IR és ¹H-NMR spektrumát, foglaljuk táblázatba a fontos IR rezgési sávok hullámszám értékeit és adjuk meg, hogy az egyes jelentős IR sávok melyik rezgéshez tartoznak.
2. Végezzük el a kémiai eltolódás értékek hozzárendelését, tüntessük fel az integrál és multiplicitás adatokat és ahol lehetséges számítsuk ki a csatolási állandókat.
3. A jegyzőkönyvünkben tüntessük fel a végbemenő folyamatok rendezett egyenleteit, a képződő komplexek molekulatömeg értékeit és a hozamszámítás menetét és eredményét.



19. ábra: A piridin-metil-bisz(bután-2,3-dioximáto)kobalt(III) ¹H-NMR spektruma CDCl₃-ban, a belső kis ábra a kinagyított aromás tartományt tartalmazza



20. ábra: A piridin-metil-bisz(bután-2,3-dioximáto)kobalt(III) IR spektruma

Ellenőrző kérdések

1. Milyen funkcióik vannak a kobalaminoknak az élő szervezetben? Milyen típusú reakciókat képesek katalizálni?
2. Ismertesse a piridin-metil-bisz(bután-2,3-dioximáto)kobalt(III) előállításának elvét és lépéseit!
3. Rajzolja fel a piridin-metil-bisz(bután-2,3-dioximáto)kobalt(III) szerkezeti képletét!
4. Ismertesse a piridin-metil-bisz(bután-2,3-dioximáto)kobalt(III) előállítására vonatkozó balesetvédelmi tudnivalókat!
5. Mi lehet a NaBH_4 szerepe a reakció során?

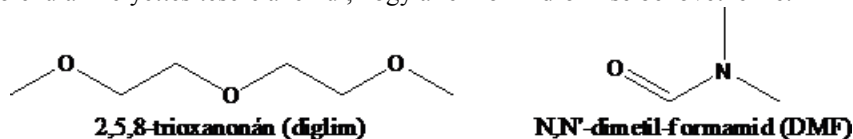
3. 7.3. $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{diglim}$ és $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMF})_2]$ előállítása és vizsgálata

A dioxomolibdén-halogenidek olyan hasznos prekursorok, amelyek az oxotranszferáz (oxocsoport átvitelére képes) enzimeket utánozó vegyületsalád előállítására használhatók fel. A legtöbb ilyen addukt típusú komplexet a drága és körülményesen alkalmazható MoO_2X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) felhasználásával állítják elő aprotikus oldószerekben.

A $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ komplex létezését alkálifém-molibdátok tömény HBr -es oldatában már 1990-ben feltételezték. Azóta a vegyületet $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (15\text{-korona-5}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ összetétellel sikerült izolálni és szerkezetét röntgendiffrakcióval meghatározni. Mindez arra enged következtetni, hogy az akvakomplex más egyszerű poliéter típusú vegyülettel is stabilizálható és az utóbbi években ilyen komplexeket sikeresen előállítottak.

7. Bioszervetlen kémiai
modellvegyületek előállítása és
vizsgálata

Ebben a kísérletben a külsőszférás hidrogénkötést tartalmazó $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ diglim (diglim = 2,5,8-trioxanonán) és a N,N' -dimetil-formamid (DMF) addukt a $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMF})_2]$ előállítását és vizsgálatát végezzük el. Az első előállítás azt szemlélteti, hogy hogyan lehetséges fémionok extrakciója vizes oldatból egyszerű oldószerekkel és hogy hogyan képesek poliéterek akvakomplexek stabilizálására hidrogénkötésekkel. A második kísérlet arra példa, hogy bizonyos erősen koordinálódó, de kis bázicitású ligandumok képesek a koordinált vízmolekulák helyettesítésére anélkül, hogy a fémion hidrolízise bekövetkezne.



Speciális balesetvédelmi tudnivalók

A tömény HBr-oldat korrozív, mérgező és illékony így csak fülke alatt használjuk. A dietil-éter, diglim és DMF tűzveszélyesek és mérgezőek. Gőzük belélegzését el kell kerülni, fülke alatt használandók.

Kísérleti rész

$[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ diglim

Fülke alatt fogjunk be egy 15×150 mm-es csiszolatos kémcsövet és mérjünk bele 1 g (4,13 mmol) finoman elporított $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -ot és $4,0 \text{ cm}^3$ (kb. 29 mmol) koncentrált (47 %) HBr-oldatot, majd kevertessük 5 percig mágneses keverővel. Adjunk a kémcsőbe 5 cm^3 dietil-étert és intenzíven rázzuk össze a lezárt kémcső tartalmát. A szétválás után tegyük Pasteur pipettával a felső sárga éteres fázist egy 50 cm^3 -es Erlenmeyer-lombikba majd ismételjük meg az extrakciót $2 \times 5 \text{ cm}^3$ éter felhasználásával. Az egyesített éteres fázisokhoz adjunk vízmentes Na_2SO_4 -ot, fedjük az edényt parafilmmel majd 10 perc után redős szűrőn szűrjük ki a szárítószert, az oldatot egy kis csiszolatos gömbömbikba fogjuk fel. Adjunk az oldathoz 1 cm^3 (7,45 mmol) 2,5,8-trioxanonánt (diglimet) majd pároljuk be vákuumban szobahőmérsékleten. Ekkor nagymennyiségű sárga kristályos anyag képződik. Szűrjük le gyorsan a terméket üvegszűrőn, mossuk $2 \times 1 \text{ cm}^3$ éterrel majd vákuumban szárítsuk meg. Mérjük le a szilárd anyag tömegét és számítsuk ki a hozamot. A műveletekhez műanyag spatulát használjunk.

Regisztráljuk a komplex és összehasonlításként egy pici H_2O -diglim csepp IR spektrumát is (KBr pasztilla) majd hasonlítsuk össze azokat. A 912 és 950 cm^{-1} hullámszámnál jelentkező éles rezgési sávok a *cisz*- MoO_2 csoportra jellemzőek.

Regisztráljuk a komplex és összehasonlításként egy pici H_2O -diglim csepp ^1H -NMR spektrumát is (CD_3COCD_3 vagy CDCl_3) majd hasonlítsuk össze azokat.

$[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMF})_2]$

Ismételjük meg az extrakciót az előző kísérlet szerint azonos kiindulási anyagmennyiségek felhasználásával, majd egy kémcsőben készítsünk N,N' -dimetilformamid (DMF) oldatot 1 cm^3 DMF és 10 cm^3 száraz dietiléter felhasználásával. Adjuk a DMF-oldatot $1-2 \text{ cm}^3$ -es részletekben Pasteur pipetta segítségével a megszáritott éteres extraktumhoz, ekkor csapadékképződés történik. Dekantáljuk a folyadékot a szilárd anyagról majd $2 \times 10 \text{ cm}^3$ száraz éterrel, dekantálással mossuk a terméket úgy, hogy rövid ideig kevertetjük a keveréket. A leszűrt szilárd anyagot vákuumban szárítsuk meg. Műanyag spatulával tegyük a halványsárga porszerű terméket egy csiszolatos bemérőedénybe és mérjük meg a tömegét. Számítsuk ki a hozamot. Az előző kísérlethez hasonlóan vegyük fel az IR és a ^1H -NMR spektrumokat.

Feladatok

$[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ diglim

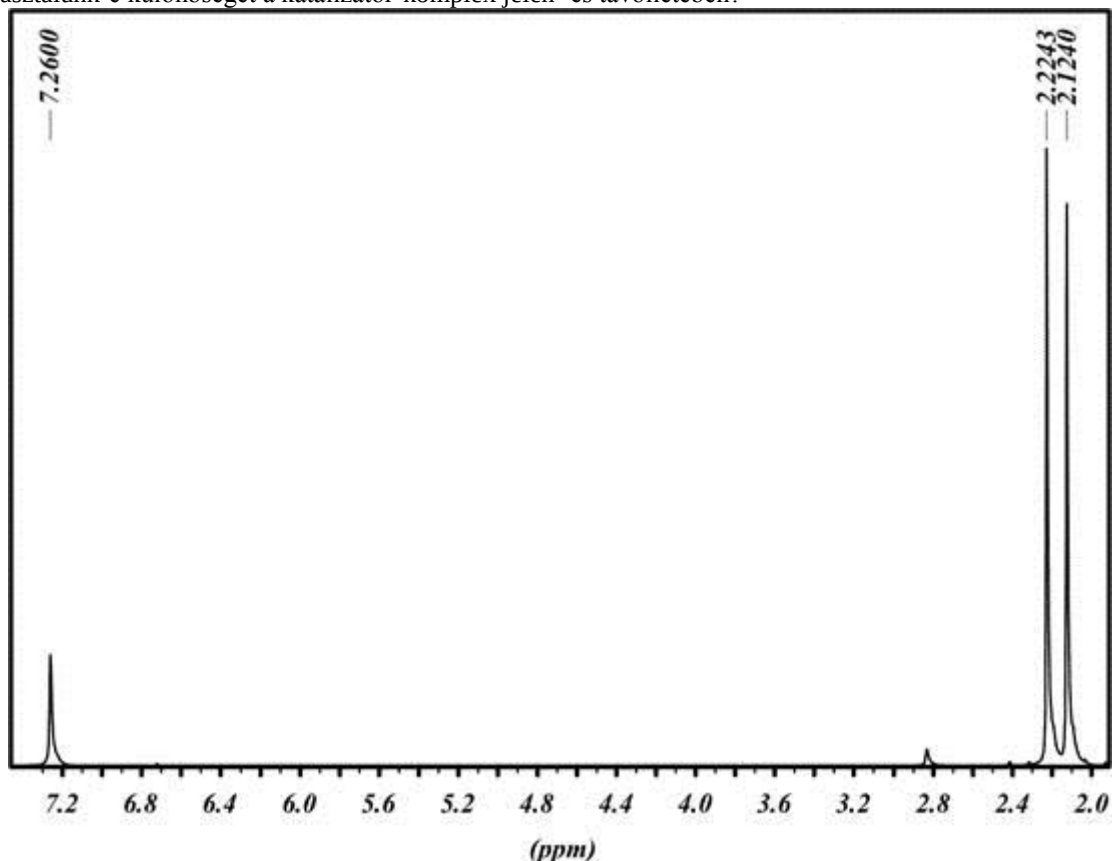
1. Írjuk fel a nátrium-molibdenát és a hidrogén-bromid közötti reakció rendezett egyenletét! Magyarázzuk meg, hogy miért szükséges nagy feleslegben vett cc. HBr-oldat a hatékony extrakcióra! (A válaszhoz vegye figyelembe, hogy a hard molibdénnek kicsi az affinitása a bromidionhoz.)

2. Bizonyítják-e az IR és NMR spektrumok a víz koordinációját a komplexben? És a diglimét?

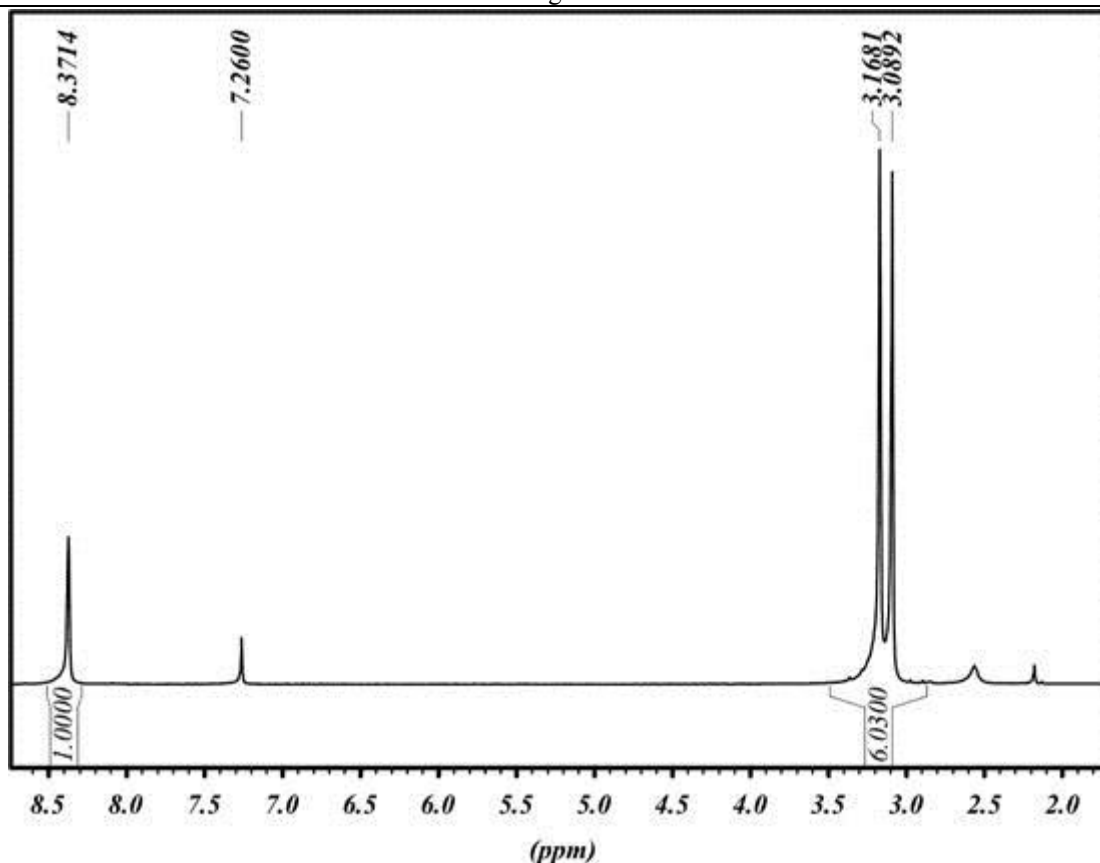
$[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMF})_2]$

7. Bioszervetlen kémiai
modellvegyületek előállítása és
vizsgálata

1. Hasonlítsuk össze a DMF és a $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMF})_2]$ IR spektrumait! A DMF N vagy O koordinációja valószínűsíthető? Értelmezzük, hogy az amidok miért preferálják az O koordinációt!
2. Hasonlítsuk össze a DMF és a $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMF})_2]$ ^1H -NMR spektrumait! Magyarázzuk meg, hogy miért található két metil jel a spektrumban szobahőmérsékleten! Azt találták, hogy a komplex d^6 -DMSO-ban felvett ^1H -NMR spektruma azonos a DMF-ével ugyanabban az oldószerben. Mire következtethetünk ebből?
3. A komplex oxotranszfer katalitikus tulajdonságának vizsgálatára egy kémcsőben levő 3 cm^3 dimetil-szulfoxidhoz (DMSO) adjunk $0,5\text{ g}$ trifenil-foszfánt (PPh_3 , Ph = fenil) és 50 mg molibdén komplexet! Összehasonlításként, egy másik kémcsőben keverjünk össze az előzővel azonos mennyiségű DMSO-t és PPh_3 -t a komplex nélkül! Melegítsük vízfürdőn 15 percig a reakcióelegyeket! A képződő dimetil-szulfidot kellemetlen szagáról, míg az oxotranszferrel kialakuló OPPh_3 -t a reakcióelegyeknek külön-külön $15\text{--}15\text{ cm}^3$ 1 M NaOH-ba való öntése után kiváló szilárd anyagok IR és NMR elemzésével azonosíthatjuk (IR: $\nu = 1183\text{ cm}^{-1}$). Tapasztalunk-e különbséget a katalizátor-komplex jelen- és távollétében?



21. ábra: A DMF ^1H -NMR spektruma CDCl_3 -ban



22. ábra: A $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMF})_2]$ ^1H -NMR spektruma CDCl_3 -ban

Ellenőrző kérdések

1. Ismertesse a $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMF})_2]$ (DMF = *N,N*-dimetil-formamid) előállításának elvét, menetét és a balesetvédelmi tudnivalókat!
2. Írja fel a $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ képződését nátrium-molibdenátról és hidrogén-bromidból kiindulva! Mennyi a termékben a fémion oxidációs száma? Az átmenetifémek közül melyikre jellemző még az oxokationos kémia és miért?
3. Hogyan értelmezhető, hogy a $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMF})_2]$ (DMF = *N,N*-dimetil-formamid) ^1H -NMR spektrumában két metil jel található szobahőmérsékleten?

8. fejezet - 8. Irodalomjegyzék

1. Győri B., Emri J., Szervetlen kémia preparatív gyakorlatok, Oktatási segédanyag, Kossuth Lajos Tudományegyetem, Debrecen, 1983
2. Győri B., Emri J., Lázár I., Szervetlen kémia laboratóriumi gyakorlatok, Kossuth Egyetemi Kiadó, Debrecen, 2009
3. H. Hecht, Präparative Anorganische Chemie, Springer, Berlin, 1951
4. Lengyel B., Általános és szervetlen kémiai praktikum I., Tankönyvkiadó, Budapest, 1990
5. Lengyel B., Általános és szervetlen kémiai praktikum II., Tankönyvkiadó, Budapest, 1967
6. Nagy L., Sipos P., Preparatív szervetlen kémiai laboratóriumi jegyzet: szervetlen és fémorganikus vegyületek előállítása, Szeged, 2006
7. Inorganic Experiments, ed.: J. D. Woollins, 2nd edition, Wiley, Weinheim, 2003
8. G. S. Girolami, T. B. Rauchfuss, R. J. Angelici, Synthesis and technique in inorganic chemistry, 3rd edition, University Science Books, Sausalito, 1999
9. N.N. Greenwood, A. Earnshaw, Az elemek kémiája I-III, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1999
10. Papp S., Szervetlen kémia II., Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest 1983
11. R. H. Crabtree, The organometallic chemistry of the transition metals, 4th edition, Wiley-Interscience, 2005
12. Anorganikum, ed.: L. Kolditz, Berlin, 1967
13. F. A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced inorganic chemistry, 5th edition, Wiley-interscience, 1988
14. Faigl F., Kollár L., Kotschy A., Szepes L., Szerves fémvegyületek kémiája, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 2001
15. Cambridge Structural Database, Version 5.33, February, 2012