

All Science is formed necessarily of three things:
The series of facts which constitute the science
The ideas which they call forth
The words which express them

Lavoisier

Η Ανόργανη Χημεία είναι ένας από τους παλαιότερους κλάδους της επιστημονικής γνώσης και εφαρμόζεται πρακτικά από τα πολύ παλιά χρόνια, με διάφορες ονομασίες και ... χρήσεις!

Αυτό όμως που ενδιαφέρει σήμερα είναι ότι κατατάσσεται σαν μια από τις πιο αναπτυσσόμενες επιστήμες που ασχολείται:

- με την έρευνα στους ημιαγωγούς στη θερμοκρασία δωματίου,
- με κεραμικά υλικά με νέες ιδιότητες,
- καθώς επίσης με την επιστήμη των νέων υλικών και των οργανομεταλλικών ενώσεων στην κατάλυση.

Μια καινούργια κατεύθυνση που εξελίσσεται τελευταία είναι αυτή

- της Βιοανόργανης Χημείας που συνδυάζει ένα ευρύ φάσμα διαφόρων τόσο ειδικοτήτων όσο και γνώσεων.

Πιστεύουμε, ότι τόσο η σημασία όσο και η γνώση της Ανόργανης Χημείας, με την ραγδαία εξέλιξή της τις τελευταίες δεκαετίες, έχει αλλάξει αλλά και συνεχίζει να αλλάζει σε σχέση με αυτή που υπήρχε ακόμη και όταν αναφερόμαστε στην δεκαετία του 1980. Θα πρέπει να ομολογίσουμε όμως, ότι στους φοιτητές της Χημείας, αυτό γίνεται στην πραγματικότητα κατανοητό μόνο όταν φθάσουν στο τέλος των σπουδών τους ή και δυστυχώς τις περισσότερες φορές μετά την απόκτηση του πτυχίου ...τους!

Στόχος μας είναι και θα θεωρούσαμε επιτυχή την συμβολή μας αυτή εάν κατωρθώναμε με την παρούσα συλλογή ασκήσεων να δώσουμε μια μικρή ευχάριστη και κατανοητή "γεύση" από απλά πειράματα μοντέρνας Ανόργανης Χημείας.

Δυστυχώς και παρ'όλη την καλή μας διάθεση, είμαστε αρκετά περιορισμένοι στην επιλογή μας μιας και ακόμη δεν κατορθώσαμε να συμπεριλάβουμε όλες τις ασκήσεις που θα επιθυμούσαμε για αυτή την ενότητα.

Πιστεύοντας ότι θα βρείτε την σύνδεση της θεωρίας με το πείραμα, μέσω των εργαστηρίων της Ανόργανης Χημείας, είμαστε πάντα διαθέσιμοι για οποιοσδήποτε παρατηρήσεις για διορθώσεις προς το καλύτερο.

Περιεχόμενα

Κανόνες ασφαλείας.....	3
Γενικές Πληροφορίες για την χρήση Φιαλών.....	6
Σύνθεση Διαλογόνων: Τριχλωριούχο Ιώδιο.....	9
Οξειδωτικές καταστάσεις Ιωδίου: Παρασκευή Νιτρικού Διπυριδινοϊωδίου	13
Πυριτιούχα Πολυμερή: Παρασκευή της «Αναπηδητικής Μαστίχας».....	17
Οξειδωτικές καταστάσεις του Κασσιτέρου	24
Σχετικές σταθερότητες του Κασσιτέρου(IV) και του Μολύβδου(IV).....	33
Παρασκευή των Τριαλκοξυβορανίων	39
Μεταλλικά σύμπλοκα της Σακχαρίνης.....	45
Σύνθεση του αμιδίου του νατρίου	50
Σύνθεση μακροκυκλικού δακτυλίου (τεχνητή αίμη) και αντίδραση μετάλλωσης.....	56
Σύνθεση μεταλλοκαρβονυλίων	61



ΚΑΝΟΝΕΣ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ

Η τήρηση των κανόνων ασφαλείας στο εργαστήριο έχει πολύ μεγάλη σημασία για την προστασία όλων, όσων ευρίσκονται και εργάζονται στο χώρο αυτό. Πρόκειται να χρησιμοποιήσετε αρκετές ουσίες οι οποίες είναι πτητικές, εύφλεκτες, διαβρωτικές και τοξικές. Η μη υπεύθυνη χρήση αυτών των ουσιών μπορεί να βλάψει εσάς ή κάποιο συνάδελφό σας.

Πριν αρχίσετε οποιοδήποτε πείραμα στο εργαστήριο, **θα πρέπει να έχετε μελετήσει όλες τις λεπτομέρειες του πειράματος και να γνωρίζετε ποιες χημικές ουσίες θα χρησιμοποιήσετε, πόσο επικίνδυνες και τοξικές είναι** καθώς επίσης, **πως γίνεται σωστά η διάθεση των αποβλήτων** του συγκεκριμένου πειράματος. Στις σημειώσεις σας και στην αρχή κάθε ασκήσεως δίδονται τέτοια στοιχεία. Μελετείστε με προσοχή τις σημειώσεις "**ΜΕΤΡΑ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ ΚΑΙ ΚΑΝΟΝΕΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΣΤΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**".

- ✓ Ενημερωθείτε για τον **εξοπλισμό ασφαλείας του εργαστηρίου**. Πρέπει να γνωρίζετε που βρίσκονται το **φαρμακείο**, οι **πυροσβεστήρες** και τα **ντους** έκτακτης ανάγκης.
- ✓ Μη μπαίνετε στο εργαστήριο με περιττά προσωπικά αντικείμενα.

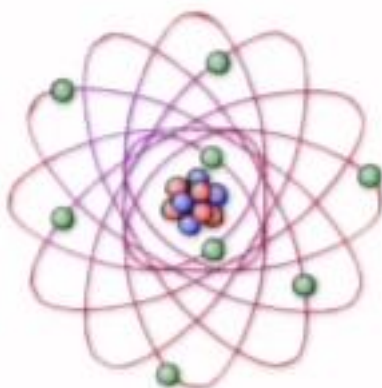
- ✓ Φοράτε **εργαστηριακή ποδιά** (100% βαμβάκι) και προστατευτικά γυαλιά. Εάν πρόκειται να χρησιμοποιήσετε διαβρωτικές ουσίες φορέστε **γάντια**. Μη φοράτε φακούς επαφής στο εργαστήριο.
 - ✓ Απαγορεύεται αυστηρά το **κάπνισμα** και το **φαγητό** στο εργαστήριο.
 - ✓ **Απαγορεύεται η είσοδος σε άτομα που δεν έχουν σχέση με το εργαστήριο.**
 - ✓ Διατηρήστε τον **πάγκο εργασίας** και τα **όργανα** που χρησιμοποιείτε **καθαρά** καθ' όλη τη διάρκεια του εργαστηρίου.
 - ✓ Διατηρείτε το πάτωμα καθαρό και στεγνό.
 - ✓ Μην παίρνετε χωρίς άδεια οποιαδήποτε υλικά και σκεύη.
 - ✓ Μην επιστρέφετε ουσία που περίσσεψε στη φιάλη του αντιδραστηρίου.
 - ✓ Χρήση **εύφλεκτων, πτητικών, τοξικών** ουσιών γίνεται μόνο στον **απαγωγό**. Πτητικά και εύφλεκτα υλικά πρέπει να φυλάσσονται μακριά από θερμαντικές πηγές ή θερμαινόμενους χώρους.
 - ✓ Ελέγξτε προσεκτικά τα γυάλινα σκεύη σας. Σπασμένα ή ραγισμένα γυαλικά είναι επικίνδυνα, ιδιαίτερα όταν εφαρμόζεται υψηλή ή χαμηλή πίεση. Εάν πρέπει να ασκήσετε δύναμη σε κάποιο **γυάλινο σκεύος** π.χ. να προσαρμόσετε θερμόμετρο σε πλαστικό πώμα ή σιφόνιο σε ελαστικό αναρροφητήρα (rouag), **τυλίξτε το χέρι σας με ένα πανί και κάνετε αργές κυκλικές κινήσεις**. Η μεταξύ των χεριών σας απόσταση πρέπει να είναι η μικρότερη δυνατή
 - ✓ Πριν χρησιμοποιήσετε **ηλεκτρικές συσκευές** ελέγξτε την κατάσταση που βρίσκονται. Προσέξτε ιδιαίτερος τα καλώδια. Μην επιχειρείτε να διορθώσετε μόνοι σας χαλασμένες ηλεκτρικές συσκευές. Μην στέκεστε σε υγρό πάτωμα και στεγνώστε τα χέρια σας όταν πρόκειται να τις χρησιμοποιήσετε. Πριν χρησιμοποιήσετε κάποιο όργανο διαβάστε προσεκτικά τις οδηγίες χρήσεως. Εάν έχετε αμφιβολίες απευθυνθείτε στον υπεύθυνο εργαστηρίου.
 - ✓ Στους φούρνους τοποθετούνται για ξήρανση **ΜΟΝΟ ΚΑΘΑΡΑ ΓΥΑΛΙΚΑ** που έχουν ξεπλυθεί με νερό ή ακετόνη. Μη βάζετε στο φούρνο κλειστά σκεύη και σκεύη ογκομετρήσεων μεγάλης ακρίβειας. Μην αλλάζετε τη θερμοκρασία του φούρνου.
 - ✓ Πριν φύγετε από το εργαστήριο καθαρίστε τον **πάγκο** σας, τον **απαγωγό** που δουλέψατε, τους νεροχύτες. Βεβαιωθείτε ότι όλες οι βρύσες είναι κλειστές.
- Σε περίπτωση κινδύνου ή ατυχήματος διατηρήστε την ψυχραιμία σας και ενημερώστε ΑΜΕΣΩΣ τον υπεύθυνο εργαστηρίου.**
- ✓ Σε περίπτωση φωτιάς κλείστε όλες τις συσκευές **θέρμανσης**, **σκεπάστε και απομακρύνετε όλα τα εύφλεκτα υλικά και τους διαλύτες**. Μικρές φωτιές σε φιάλη ή ποτήρια μπορούν να σβήσουν απλώς τοποθετώντας ένα άφλεκτο κάλυμμα π.χ. ένα μεγάλο ποτήρι ή μια ύαλο ωρολογίου. Οι πυροσβεστήρες βρίσκονται κοντά στις πόρτες του εργαστηρίου. Υπάρχουν επίσης πυροσβεστήρες στους τοίχους του διαδρόμου. Εάν πρόκειται να χρησιμοποιήσετε πυροσβεστήρα θυμηθείτε να αφαιρέσετε την ασφάλειά του. **ΜΗ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΕΙΤΕ ΝΕΡΟ για να σβήσετε μια φωτιά στο εργαστήριο.**

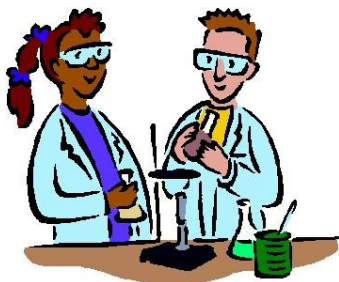
ΧΡΗΣΗ MSDS (Material Safety Data Sheets)

Στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας δίδεται ιδιαίτερη έμφαση στα μέτρα ασφαλείας και στον τρόπο χρήσης των χημικών αντιδραστηρίων. Για την αντιμετώπιση των κινδύνων που συνεπάγεται η χρήση πτητικών, εύφλεκτων, διαβρωτικών ή τοξικών ουσιών σας δίδονται, στην αρχή κάθε πειράματος τέτοια στοιχεία, τα **MSDS** (Material Safety Data Sheets). Τα στοιχεία αυτά έχουν ληφθεί από τη Sigma-Aldrich CD-ROM MSD-Sheet compact disc (Ιούλιος 1989). Κάθε αντιδραστήριο αναφέρεται με το όνομά του, ακολουθεί το CAS No (Chemical Abstract Service) και εν συνεχεία σας δίδονται πληροφορίες για την τοξική τους δράση.

Οι πλέον συνήθεις συντομογραφίες είναι:

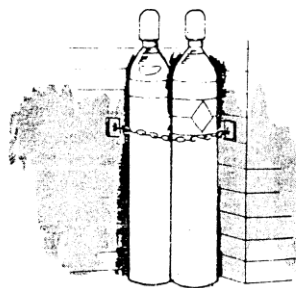
HMN	Δράση η οποία έχει μελετηθεί σε ανθρώπους.
MUS	Δράση η οποία έχει μελετηθεί σε ποντίκια.
RAT	Δράση η οποία έχει μελετηθεί σε κουνέλια
ORL	Δόση που έχει ληφθεί από το στόμα
IVN	Δόση που έχει ληφθεί ενδοφλέβια.
IPR	Δόση η οποία δρα σε περιτόναιο, στομάχι.
SKN	Δόση η οποία δρα στην επιδερμίδα
LD 50	Δόση με την οποία έχει προκληθεί θάνατος στο 50% των δειγμάτων
LD Lo	Μικρότερη θανατηφόρα δόση





ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ ΓΙΑ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΦΙΑΛΩΝ ΑΕΡΙΩΝ

Ένας από του στόχους του Εργαστηρίου Ανόργανης Χημείας είναι η εξοικείωση των φοιτητών στη χρήση των αερίων. Δείτε με ιδιαίτερη προσοχή τα παρακάτω σκίτσα και ακολουθείστε τον προτεινόμενο τρόπο εργασίας



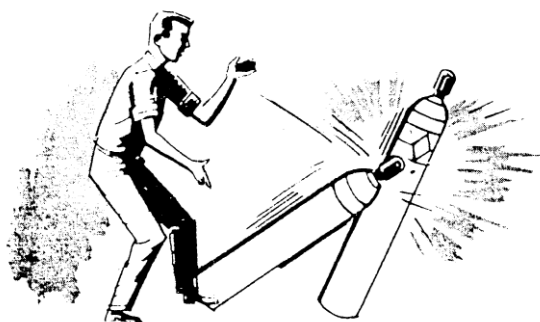
Σωστή τοποθέτηση και στήριξη φιαλών



Ελέγξτε το περιεχόμενο της φιάλης



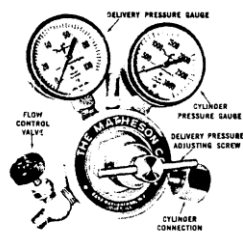
Προστατεύστε τη βαλβίδα



Προσοχή μη σας πέσει η φιάλη



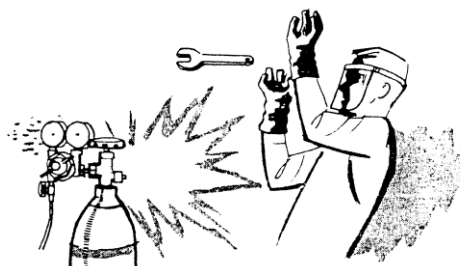
Σωστή μεταφορά της φιάλης



Αυτόματος μειωτήρας πίεσης



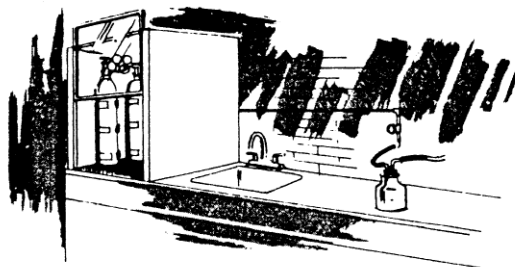
Απλή βαλβίδα με ακροφύσιο



Χρησιμοποιείτε προστατευτική μάσκα όταν ελέγχετε τον μειωτήρα

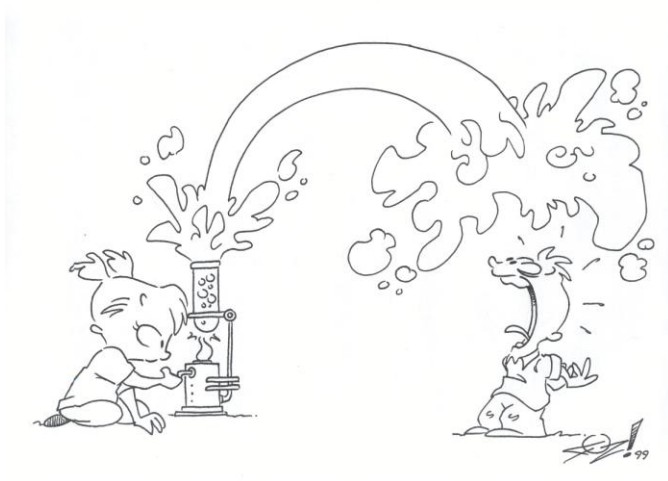


Χρησιμοποιείτε πάντα παγίδες



Τοποθετείστε τις φιάλες σε απαγωγό (όταν είναι αναγκαίο)

- ✓ Απομακρύνετε τα θερμαντικά σώματα από τους απαγωγούς που θα δουλέψετε.
- ✓ Συνδέστε τη φιάλη του αερίου με τη γραμμή σας.
- ✓ Χρησιμοποιείστε ελαστικό σωλήνα (teflon, PVC).
- ✓ Ανοίξτε τη στρόφιγγα που υπάρχει στη γραμμή σας έτσι ώστε να μπορεί να υπάρξει ελεύθερη ροή αερίου.
- ✓ ΤΕΛΕΥΤΑΙΑ ανοίξτε τη βαλβίδα της φιάλης αερίου.
- ✓ Μετά το τέλος του πειράματος κλείστε τη βαλβίδα της φιάλης αερίου.
- ✓ Κλείστε τη στρόφιγγα της γραμμής.
- ✓ Αποσυνδέστε τη φιάλη αερίου από τη γραμμή.
- ✓ Εάν είναι απαραίτητο συνδέστε τη φιάλη του αερίου με κάποια παγίδα.



Σύνθεση Διαλογόνων:

Τριχλωριούχο ιώδιο



American Scientist

πείραμα 1

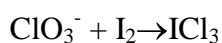
Σύνθεση Διαλογόνων: Τριχλωριούχο Ιώδιο

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Τα διαλογόνα είναι ενώσεις που έχουν ένα άτομο αλογόνου ενωμένο με ένα άλλο. Ο γενικός τύπος των διαλογονούχων ενώσεων είναι $X\Psi_z$, όπου X το αλογόνο που οξειδώνεται ευκολότερα, και Ψ είναι το αλογόνο που οξειδώνεται δυσκολότερα. Για την τέλεια συμπλήρωση όλων των τροχιακών σθένους πρέπει να υπάρχει ένας άρτιος συνολικός αριθμός ατόμων αλογόνων (για να υπάρχει άρτιος αριθμός ηλεκτρονίων σθένους). Έτσι αναγκαστικά το z είναι ένας περιττός αριθμός.

Οι διαλογονούχες ενώσεις είναι γενικά μάλλον ασταθείς ενώσεις και οι φυσικές τους ιδιότητες είναι μεταξύ των ιδιοτήτων των δύο αλογόνων που υπάρχουν στην ένωση. Απ' όλες τις διαλογονούχες ενώσεις, αυτές που παρασκευάζονται πιο εύκολα, είναι οι ενώσεις του ιωδίου και αυτό, επειδή το ιώδιο οξειδώνεται πιο εύκολα από όλα τα αλογόνα.

Στις περισσότερες περιπτώσεις τα διαλογόνα παρασκευάζονται με απευθείας αντίδραση των δύο αλογόνων. Έτσι αντιμετωπίζουμε προβλήματα στο εργαστήριο, καθώς το φθόριο και το χλώριο είναι διαβρωτικά αέρια και το βρώμιο είναι διαβρωτικό υγρό. Το προϊόν σε αυτό το πείραμα ICl_3 , μπορεί να παρασκευασθεί χρησιμοποιώντας $KClO_3$ ως πηγή χλωρίου, αντί να χρησιμοποιηθεί αέριο χλώριο. Το χλωρικό ιόν οξειδώνει το στοιχειακό ιώδιο. (Οι συντελεστές της αντίδρασης δεν έχουν συμπληρωθεί)



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Υποδείξεις για την ασφάλεια στο εργαστήριο

Ιώδιο (CAS No. 7553-56-2): Το ιώδιο είναι επικίνδυνο σε περίπτωση κατάποσης, εισπνοής ή απορρόφησης από το δέρμα. Είναι δακρυγόνο αντιδραστήριο. ORL -RAT LD50: 14g/Kg. Λήψη 2-3 gr έχει επιφέρει το θάνατο.

Χλωρικό κάλιο (CAS No. 3811-04-9): Το χλωρικό κάλιο είναι επικίνδυνο σε περίπτωση κατάποσης, εισπνοής ή απορρόφησης από το δέρμα. ORL-RAT LD50: 1870 g/Kg. Το χλωρικό κάλιο σχηματίζει εκρηκτικά άλατα με πολλά μέταλλα, την αμμωνία και μερικά άλλα υλικά. Χρησιμοποιείτε το με προσοχή!

Χημικά Δεδομένα

Ένωση	M.B.	Ποσότητα	mmol	σ.τ. (°C)	σ.ζ.	Πυκνότητα
I ₂	253,8	1500mg	5,91	114	185	4,39
KClO ₃	122,6	750mg	6	356	400 ^a	2,33

a: Αποσυντίθεται

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Σημείωση: Το ICl₃ έχει αποπνικτική οσμή. Να εργάζεστε μόνο στον απαγωγό. Η ένωση αυτή είναι πολύ διαβρωτική για το δέρμα και αφήνει καφέ επώδυνα σημάδια. Βεβαιωθείτε ότι φοράτε γάντια καθώς εργάζεστε με αυτήν την ένωση και πλυθείτε προσεκτικά μετά το τέλος του πειράματος.

Απλώστε ένα στρώμα κονιοποιημένου KClO₃ 750 mg (6mmol) στον πάτο μιας κωνικής φιάλης 25 ml, που περιέχει μαγνήτη ανάδευσης. Προσθέστε ένα στρώμα κονιοποιημένου ιωδίου 1500 mg (5,91mmol) πάνω στο πρώτο στρώμα και μετά προσθέστε στη φιάλη 0,8ml νερού (με σιφόνιο αυτόματης μεταφοράς). Τοποθετείστε τη φιάλη πάνω σε θερμαινόμενη μαγνητική πλάκα και αρχίστε να αναδεύετε.

Τοποθετείστε ένα θερμόμετρο μέσα στη φιάλη. Η θερμοκρασία της αντίδρασης πρέπει να διατηρείται κάτω των 40 °C, ψύχοντας αν χρειαστεί, σε υδατόλουτρο. Σιγά-σιγά, προσθέστε 3 ml πυκνού HCl στάγδην, χρησιμοποιώντας πιπέτα Pasteur. Το χρώμα του διαλύματος αρχίζει να γίνεται πορτοκαλί και εν συνεχεία, μετά από πάροδο λίγης ώρας, εμφανίζονται οι κίτρινοι κρύσταλλοι του προϊόντος.

Απομόνωση του προϊόντος

Ψύξτε το διάλυμα χρησιμοποιώντας λουτρό νερού-πάγου. Συλλέξτε το ακατέργαστο ICl_3 με διήθηση χρησιμοποιώντας πορώδες γυάλινο φίλτρο. Το ακάθαρτο στερεό προϊόν ανακρυσταλλώνεται, διαλύοντας το υλικό σε ελάχιστη ποσότητα θερμού CH_2Cl_2 και ψύχοντας αργά σε θερμοκρασία δωματίου και μετά σε πάγο. Το προϊόν είναι σταθερό στον αέρα για μικρό χρονικό διάστημα. Αποσύνθεση σε θερμοκρασία δωματίου θα λάβει χώρα μετά από μία περίπου ώρα.

Θετικές οξειδωτικές καταστάσεις Ιωδίου:

Παρασκευή του Νιτρικού
Διπυριδινοϊωδίου



Science Magazine

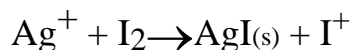
πείραμα 2

Θετικές οξειδωτικές καταστάσεις Ιωδίου: Παρασκευή του Νιτρικού Διπυριδινοϊωδίου

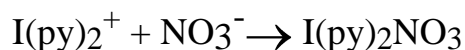
ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η ηλεκτρονική δομή των εξωτερικών στοιβάδων σθένους για τα αλογόνα είναι ns^2np^5 . Έχουν λοιπόν έλλειμμα ένα ηλεκτρόνιο για την συμπλήρωση οκτάδας και γι' αυτό είναι αρκετά σταθερά σαν ανιόντα X^- . Παρ' όλα αυτά όμως, είναι πιθανή η απόσπαση ηλεκτρονίων από τα αλογόνα, εκτός του φθορίου, και ο σχηματισμός ενώσεων με άτομα του αλογόνου σε θετικές οξειδωτικές καταστάσεις. Το στοιχείο με τη μεγαλύτερη ευκολία οξείδωσης βρίσκεται στο κάτω μέρος κάθε ομάδος του περιοδικού πίνακα. Για τα αλογόνα, τα τελευταία στοιχεία είναι το αστάτιο (σπάνιο και πολύ ραδιενεργό) και το ιώδιο. Γενικά αυτή η οξείδωση λαμβάνει χώρα σε συνδυασμό με στοιχεία ηλεκτραρνητικότερα του αλογόνου. Στο υπεριοδικό ιόν IO_4^- , για παράδειγμα, η οξειδωτική βαθμίδα του ιωδίου είναι +7. Το ιώδιο στο υπεριοδικό ιόν IO_4^- έχει οξειδωθεί από το πιο ηλεκτραρνητικό, οξυγόνο.

Στο πείραμα αυτό παρασκευάζεται ένα σύμπλοκο άλας του ιωδίου, με το ιώδιο σε θετική βαθμίδα οξείδωσης. Παρουσία νιτρικού αργύρου $AgNO_3$ και πυριδίνης, C_5H_5N (py), το ιώδιο αντιδρά σχηματίζοντας το κατιόν του ιωδίου I^+ και το ανιόν του ιωδιδίου I^- . Το ιωδιδίο του αργύρου είναι αδιάλυτο στο μείγμα διαλυτών του πειράματος και καταβυθίζεται



Το κατιόν του ιωδίου (I^+) σταθεροποιείται με τον σχηματισμό συμπλόκου με την πυριδίνη, και σε αιθέρα καταβυθίζεται σαν νιτρικό άλας.



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Υποδείξεις για την ασφάλεια στο εργαστήριο

Ιώδιο (CAS No. 7553-56-2): Το ιώδιο είναι επικίνδυνο σε περίπτωση κατάποσης, εισπνοής ή απορρόφησης από το δέρμα. Είναι δακρυγόνο αντιδραστήριο. ORL-RAT LD50: 14g/Kg. Λήψη 2-3gr έχει επιφέρει το θάνατο.

Πυριδίνη (CAS No. 110-86-1): Η πυριδίνη είναι επικίνδυνη σε περίπτωση κατάποσης, εισπνοής ή απορρόφησης από το δέρμα. Η οσμή της είναι επιζήμια και αποτελεί γενικό αναισθητικό. ORL-RAT LD50: 891mg/Kg. **Χρησιμοποιείται μόνο στην απαγωγό εστία. Ξεπλύνετε όλα τα σκεύη που ήρθαν σε επαφή με την πυριδίνη στον απαγωγό με HCl και εν συνεχεία με ακετόνη.**

Νιτρικός άργυρος. (CAS No. 7761-88-8): Όπως οι περισσότερες ενώσεις του αργύρου, ο νιτρικός άργυρος αποτελεί δηλητήριο βαρέως μετάλλου. Μπορεί να προκαλέσει θάνατο σε περίπτωση κατάποσης. ORL-MUS LD50 mg/Kg

Χημικά δεδομένα

Ενωση	M.B.	Ποσότητα	mmol	σ.τ. (°C)	Πυκνότητα
I ₂	253,8	750mg	3	114	4,93
C ₅ H ₅ N	79,1	1500μl	18,6	-42	0,98
AgNO ₃	169,9	510mg	3	212	4,35

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Σημείωση: Πραγματοποιήστε όλες τις παρασκευές των διαλυμάτων και τα στάδια της αντίδρασης στον απαγωγό, συμπεριλαμβάνοντας και τις διηθήσεις.

Σε ένα ποτήρι βρασμού των 20ml που περιέχει μαγνήτη ανάδευσης, διαλύστε 510mg (3mmol) AgNO₃ σε 1,5ml πυριδίνης (με σιφόνιο αυτόματης μεταφοράς). Σε ξεχωριστή κωνική φιάλη των 25ml διαλύστε 750mg (3mmol) ιωδίου σε 15ml CH₂Cl₂ και το διάλυμα θερμαίνεται εάν κριθεί αναγκαίο. Προσθέστε το διάλυμα του διχλωρομεθανίου αργά και υπό ανάδευση στο διάλυμα της πυριδίνης, χρησιμοποιώντας πιπέτα pasteur. Παρατηρείται σχηματισμός κίτρινου ίζηματος AgI. Απομακρύνετε το ίζημα του AgI από το διάλυμα με διήθηση, χρησιμοποιώντας χονί με λεπτό πορώδες φίλτρο. **Το προϊόν περιέχεται στο διήθημα.** Φυλάξτε το ίζημα, γιατί θα χρησιμοποιηθεί για την πιστοποίηση της ταυτότητας του, σαν AgI.

Απομόνωση προϊόντος

Προσθέστε σταδιακά 15ml διαιθυλαιθέρα στο διήθημα και τοποθετήστε πάμα στην φιάλη. Ανακινείτε ισχυρά, εκτονώστε και αφήστε το διάλυμα σε ηρεμία. Το προϊόν, νιτρικό διπυρροϊωδίδιο, θα κρυσταλλωθεί αργά από το διάλυμα. Αφήστε το σε ηρεμία τουλάχιστον 30 λεπτά, για να ολοκληρωθεί η κρυστάλλωση (στα τελευταία 10 λεπτά η φιάλη πρέπει να τοποθετηθεί σε λουτρό πάγου- νερού). Απομακρύνετε την υγρή φάση απομονώνοντας έτσι το κίτρινο κρυσταλλικό προϊόν. Ξεπλύνετε τους κρυστάλλους με λίγο αιθέρα και απομακρύνετε τα υγρά εκπλύσεως. Ζυγίστε τους κρυστάλλους και υπολογίστε την %απόδοση.

Χαρακτηρισμός του προϊόντος ιωδιδίου

Χημική συμπεριφορά αλογονιδίων του αργύρου. Σε μια σειρά από τρεις δοκιμαστικούς σωλήνες, τοποθετήστε περίπου 10mg από κάθε ένα από τα παρακάτω: α) ίζημα του ιωδιδίου του αργύρου, β) χλωρίδιο του αργύρου και γ) βρωμίδιο του αργύρου. Σε κάθε δοκιμαστικό σωλήνα προσθέστε πέντε σταγόνες NH_3 8M. Πιο αλογονίδιο του αργύρου διαλύεται πρώτο; Τώρα προσθέστε 1ml διαλύματος NH_3 16M σε κάθε δοκιμαστικό σωλήνα. Πια ένωση διαλύεται τώρα; Με αυτήν τη γνώση επινοήσετε μια μέθοδο για την διάκριση των αλογονιδίων του αργύρου.

Χημική συμπεριφορά του $\text{I}(\text{py})_2\text{NO}_3$. Προσθέστε ένα μικρό μέρος από το προϊόν του $\text{I}(\text{py})_2\text{NO}_3$ σε δυο μικρούς δοκιμαστικούς (περίπου 10mg στον καθένα). Στον ένα δοκιμαστικό προσθέστε 1ml διαλύματος HCl 6M. Στον άλλο προσθέστε 1ml αραιού διαλύματος NaOH 0,1N. Τι παρατηρείτε; Σε κάθε δοκιμαστικό προσθέστε 1ml κεκορεσμένου διαλύματος KI . Τι συμπεραίνετε για την σταθερότητα του κατιόντος ιωδίου σε όξινο και βασικό περιβάλλον;

Ανάλυση με φασματοσκοπία IR: Φτιάξτε ένα δισκίο βρωμιούχου καλίου με το προϊόν. Συγκρίνετε το φάσμα IR του προϊόντος, με το φάσμα IR της πυριδίνης, το οποίο θα βρείτε από τη βιβλιογραφία. (Μην πάρετε μόνοι σας το φάσμα IR της πυριδίνης).

Πυριτιούχα Πολυμερή:

Παρασκευή της "Αναπηδητικής Μαστίχας"



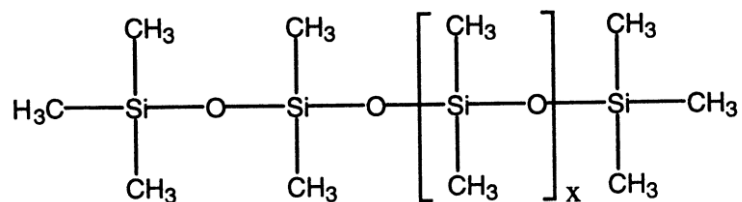
Science Magazine

πείραμα 3

Πυριτιούχα Πολυμερή: Παρασκευή της "Αναπηδητικής Μαστίχας"

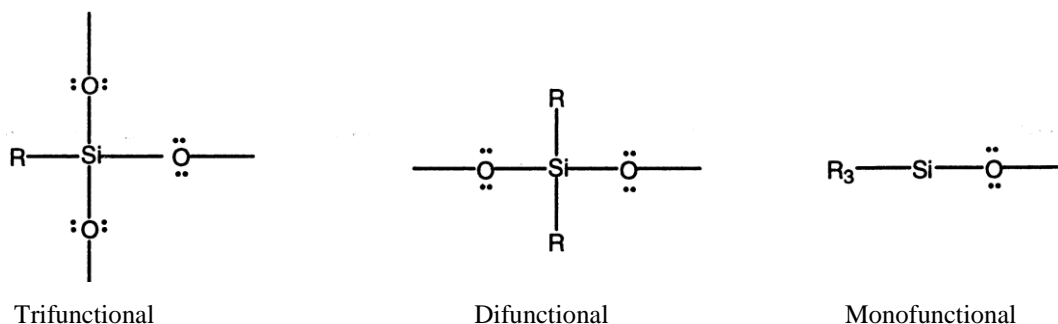
ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Οι σιλκόνες, ή πιο συγκεκριμένα τα οργανοπολυσιλοξάνια είναι πολυμερή υλικά, τα οποία περιέχουν πυρίτιο, οξυγόνο και οργανικές ομάδες. Οι μεθυλοσιλικόνες (οι οποίες ονομάζονται επίσης και διμεθυλοπολυσιλοξάνια) είναι ίσως τα πιο σημαντικά μέλη αυτής της τάξης των υλικών. Μια αντιπροσωπευτική δομή μιας μεθυλοσιλικόνης είναι το λάδι σιλκόνης, που φαίνεται στο παρακάτω σχήμα 1.



Σχήμα 1. Δομή μιας αντιπροσωπευτικής μεθυλοσιλικόνης

Ο σχηματισμός αυτών των πολυμερών χαρακτηρίζεται από το είδος της σύνδεσης της ομάδας Si-O. Υπάρχει η δυνατότητα τριών τέτοιων ειδών σύνδεσης όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα 2.



Σχήμα 2. Τρόπος σύνδεσης της ομάδας Si-O

Οι μη οργανικές ομάδες είναι γνωστές ως **functionalities**. Η ομάδα R μπορεί να είναι μια από τις οργανικές ομάδες όπως μεθύλιο, αιθύλιο, φαινύλιο, ή βινύλιο. Η αναλογία των difunctional προς monofunctional ομάδων επηρεάζει το μήκος της αλυσίδας του πολυμερούς (π.χ., το μέγεθος του x στο σχήμα 1.) Τα υλικά αυτά ονομάζονται σαν παράγωγα του δισιλοξανίου, $\text{H}_3\text{Si-O-SiH}_3$. Έτσι η ένωση $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$ ονομάζεται εξαμεθυλοδισιλοξάνιο. Τα πολυμερή αναφέρονται συχνά ως διοργανοπολυσιλοξάνια. Trifunctional ομάδες χρησιμοποιούνται για τον σχηματισμό διασταυρωμένων δομών, οι οποίες είναι γνωστές ως ρητίνες πυριτίου.

Ο όρος "σιλικόνη" χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Friedrich Wohler (περισσότερος γνωστός από το γεγονός ότι, είναι αυτός που απέρριψε τη θεωρία του οργανικού βιταλισμού) το 1857. Ο όρος χρησιμοποιήθηκε για την περιγραφή χημικών ενώσεων που είχαν τον εμπειρικό τύπο R_2SiO , σε αναλογία με τις οργανικές ενώσεις που ονομάζονται κετόνες, R_2CO , όπου R είναι μια οργανική ομάδα. Οι σιλικόνες όμως δεν έχουν σχεδόν καθόλου κοινά χαρακτηριστικά με τις κετόνες, και οι διαφορές μεταξύ αυτών των δύο τύπων ενώσεων δείχνουν επίσης τη βασική διαφορά μεταξύ της χημείας του πυριτίου και του άνθρακα. Ο άνθρακας παρουσιάζει μεγάλη τάση να σχηματίζει π-δεσμούς και οι κετόνες έχουν τη δομή $\text{RR}'\text{C}=\text{O}$, με ένα διπλό δεσμό μεταξύ του ατόμου του άνθρακα και του οξυγόνου. Γενικά είναι απλές μοριακές ενώσεις. Το πυρίτιο από την άλλη μεριά δεν εμφανίζει αυτήν την τάση, και οι δεσμοί π(p-p) μεταξύ δύο ατόμων πυριτίου ή μεταξύ ενός ατόμου πυριτίου με κάποιο άτομο άλλου στοιχείου είναι σχετικά ασταθείς και ανακαλύφθηκαν μόλις τα μέσα του 1970.

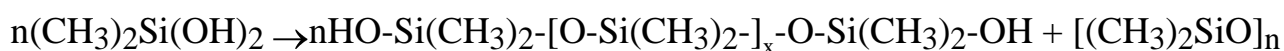
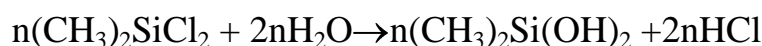
Παρόλα αυτά είναι δυνατόν να σχηματιστεί ένα δεύτερο είδος π-δεσμού. Το πυρίτιο, αντίθετα με τον άνθρακα, έχει κενά d-τροχιακά χαμηλής ενέργειας, που μπορούν να επικαλυφθούν αποτελεσματικά με συμπληρωμένα p τροχιακά άλλων στοιχείων, όπως αζώτου, οξυγόνου ή φθορίου. Η ύπαρξη αυτού του τύπου δεσμού π(p-d) αποδεικνύεται, πρώτον από τα μήκη δεσμών που είναι εμφανώς μικρότερα από τα αναμενόμενα, λαμβάνοντας υπ' όψιν και την ηλεκτραρνητικότητα των στοιχείων, και δεύτερον από τις ασυνήθιστες γωνίες δεσμών που παρατηρούνται σε πολλές ενώσεις. Μολονότι έχουν δοθεί και άλλες εξηγήσεις γι' αυτά τα φαινόμενα η ουσία είναι ότι το πυρίτιο σχηματίζει ισχυρότατους "απλούς" δεσμούς με το οξυγόνο ($466\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), κάτω από πολλές και διάφορες συνθήκες.

Το πιο συνηθισμένο αντιδραστήριο που χρησιμοποιείται για τον σχηματισμό μεθυλο-πυριτιούχων πολυμερών είναι το διχλωροδιμεθυλοσιλάνιο, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$. Η ένωση αυτή παρασκευάζεται βιομηχανικά σε τεράστιες ποσότητες με την επίδραση CH_3Cl σε σκόνη πυριτίου παρουσία ενός καταλύτη χαλκού στους

250-300 °C. Το μίγμα που σχηματίζεται αποτελείται από τις ενώσεις $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{CH}_3)\text{SiCl}_3$, SiCl_4 , και από μερικές άλλες σε μικρότερο ποσοστό. Ο διαχωρισμός του μίγματος γίνεται πολύ προσεκτικά με κλασματική απόσταξη. Το διχλωροδιμεθυλοσιλάνιο, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ είναι χρήσιμη πρώτη ύλη για δύο λόγους:

1. Οι δεσμοί Si-Cl υδρολύονται εύκολα, κάνοντας την ένωση πολύ δραστική
2. Η ένωση είναι difunctional, επειδή υπάρχουν δυο άτομα χλωρίου. Συνεπώς η αλυσίδα μπορεί να αυξηθεί σε δυο κατευθύνσεις, έχοντας σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό πολυμερών με μεγάλο μοριακό βάρος.

Τα οργανοπολυσιλοξάνια παρασκευάζονται με την υδρόλυση του επιλεγμένου χλωροσιλάνιου. Έτσι η υδρόλυση του $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ δίνει την αντίστοιχη σιλανόλη, και υδροχλώριο. Το εντυπωσιακό χαρακτηριστικό των σιλανολών, είναι η ευκολία με την οποία συμπυκνώνονται δίνοντας πολυμερήσιλοξανίων, όπως φαίνεται στην παρακάτω σειρά αντιδράσεων.



Τα πολυσιλοξάνια που σχηματίζονται αποτελούν μίγμα κυκλικών ενώσεων (όπου $n=3,4,5$ κλπ) και ενώσεων ανοικτής αλυσίδας που καταλήγουν σε ομάδες υδροξυλίου. Κατά τη βιομηχανική παρασκευή των σιλικόνων, σχηματίζονται οι κυκλικές ενώσεις με καλή απόδοση, πραγματοποιώντας την υδρόλυση σε αραιό αιθερικό διάλυμα και στη συνέχεια απομονώνονται και καθαρίζονται με κλασματική απόσταξη. Η κυκλική ένωση (τις περισσότερες φορές χρησιμοποιείται το τετραμερές) ακολούθως πολυμερίζεται στο γραμμικό πολυμερές, με μια διαδικασία που ονομάζεται ισορρόπηση (**equilibration**). Ισορρόπηση κυκλικών σιλοξανίων είναι η διαδικασία κατά την οποία οι ομάδες Si-O σπάνε συνεχώς και επανασχηματίζονται, μέχρι που το σύστημα φθάνει σε μια κατάσταση ισορροπίας στην πιο σταθερή θερμοδυναμική μορφή. Σε αυτή τη διαδικασία, χρησιμοποιείται απλή θέρμανση ή πιο συχνά όξινη ή βασική κατάλυση.

Το μήκος της αλυσίδας του πολυμερούς μπορεί να ελεγχθεί προσθέτοντας $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (μια ένωση με μια μόνο δραστική ομάδα, ονομαζόμενη endblocker) στο αντιδρών μίγμα. Παρουσία αυτής της ένωσης οι αλυσίδες καταλήγουν με την ομάδα $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ (**σχήμα 1**).

Οι σιλικόνες μπορεί να παρασκευαστούν έτσι ώστε να έχουν μεγάλο εύρος στο ιξώδες, στις λιπαντικές ιδιότητες και στη δραστικότητα. Χρησιμοποιούνται εκτεταμένα στη χημική βιομηχανία, στα

βερνίκια αυτοκινήτων, στα καλλυντικά, στα στεγανωτικά, στους ηλεκτρικούς μονωτές υψηλής θερμοκρασίας, στις φλάντζες, στις αντιαφριστικές ουσίες, στα χρώματα υψηλών θερμοκρασιών, στα ελαστικά, στα λιπαντικά και γενικά σε πολλά άλλα πολυμερή. Η σπονδυλική στήλη όλων των πολυμερών είναι η πολύ σταθερή σειρά -SI-O-Si-. Η σειρά αυτή δίνει στις σιλικόνες μεγάλη θερμική σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες (άνω των 500 °F) καθώς επίσης και ελαστικότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες (κάτω των -110 °F). Οι υδρόφοβες οργανικές ομάδες προσδίδουν αυτήν την ιδιότητα στο πολυμερές. Σιλικόνες μεγάλης καθαρότητας βρίσκουν εφαρμογή στην ιατρική σε τομείς όπως, στις ελαστικές πυριτιούχες αρθρώσεις δακτύλων για τους ασθενείς που υποφέρουν από αρθριτικά, σε μοσχεύματα που ακολουθούν ριζική μαστεκτομή, σε υποδερμικές βελόνες οι οποίες λιπαίνονται με πυριτιούχα υγρά κάνοντας έτσι ανώδυνη την εισαγωγή τους, καθώς επίσης και πυριτιούχα ελαστικά καλύμματα τα οποία εγκλείουν μοσχεύματα όπως βηματοδότες και αντλίες εκχύσεως.

Σε αυτό το πείραμα θα μελετήσουμε τη χημεία των σιλικόνων παρασκευάζοντας bouncingputty ή "αναπηδητική μαστίχα", ένα πολυμερές σιλικόνης, με την υδρόλυση του $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$. Το λαμβανόμενο σιλοξάνιο που διαθέτει ελεύθερες ομάδες υδροξυλίου θα διασταυρωθεί (cross-linked) χρησιμοποιώντας βορικό οξύ. Αυτό το οξύ $\text{B}(\text{OH})_3$ που διαθέτει τρεις δραστικές ομάδες (υδροξύλια), παρουσία του σιλανίου σε κατάλληλες συνθήκες σχηματίζει σειρές ατόμων -Si-O-B-, που έχουν σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός ιδιόμορφου τύπου ελαστικού (bouncingputty). Αυτό το είδος του ελαστικού συναντάται στο εμπόριο σε διάφορα χρώματα λόγω προσθήκης χρωστικών ουσιών.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Υποδείξεις για την ασφάλεια στο εργαστήριο

Διγλωροδιμεθυλοσιλάνιο (CAS No. 75-78-5): Η ένωση αυτή είναι επικίνδυνη σε περίπτωση κατάποσης, εισπνοής ή απορρόφησης από το δέρμα. Ιδιαίτερα καταστρέφει τις βλεννογόνους μεμβράνες. Αντιδρά βίαια με το νερό. IHL-RAT LD 50: 930ppm/4H.

Βορικό οξύ: (CAS No. 10043-35-3): Η ένωση αυτή γενικά δεν θεωρείται επικίνδυνη, είναι όμως τοξική σε περίπτωση κατάποσης. ORL-RAT LD50: 5,14g/kg. Έχει επέλθει θάνατος από κατάποση 5-20g σε ενήλικους.

Χημικά Δεδομένα

Ένωση: Διχλωροδιμεθυλοσιλάνιο

M.B.	Ποσότητα	mmol	σ.τ. (°C)	σ.ζ. (°C)	Ποκνότητα
129,06	3ml	24,72	-16	70	1,064

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Σημείωση: Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται στην απαγωγό εστία.

Τοποθετείστε 6 ml διαιθυλαιθέρα σε μια σφαιρική εσφυρισμένη φιάλη των 100ml, όπου έχει εισαχθεί και ένας μαγνήτης ανάδευσης. Χρησιμοποιώντας πιπέτα αυτόματης μεταφοράς προσθέστε 3ml διχλωροδιμεθυλοσιλάνιου στον αιθέρα -διαλύτη και προσαρμόστε ένα ψυκτήρα στη φιάλη.

Σημείωση: Το διχλωροδιμεθυλοσιλάνιο αντιδρά αμέσως με την υγρασία και σχηματίζει αέριο υδροχλώριο. Πραγματοποιήστε την μεταφορά σύντομα.

Τοποθετείστε το σύστημα πάνω σε μια θερμαντική πλάκα, και με ισχυρή ανάδευση προσθέστε προσεκτικά 6ml νερού (στάγδην), χρησιμοποιώντας μια πιπέτα pasteur από το πάνω μέρος του ψυκτήρα.

Σημείωση: Σε αυτό το στάδιο της υδρόλυσης εκλύεται αέριο υδροχλώριο. Η προσθήκη πρέπει να γίνει αργά στην αρχή της αντίδρασης, διαφορετικά θα πραγματοποιηθεί βίαιη έκλυση υδροχλωρίου. Θα παρατηρήσετε ότι ο αιθέρας θερμαίνεται σε θερμοκρασία βρασμού. Αυτός είναι ο λόγος που χρησιμοποιείτε τον ψυκτήρα.

Όταν η προσθήκη του νερού έχει ολοκληρωθεί, αφήστε το μίγμα υπό ανάδευση για 10 ακόμα λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά αφαιρέστε τον ψυκτήρα από την φιάλη. Χρησιμοποιώντας πιπέτα pasteur, απομακρύνετε προσεκτικά το μεγαλύτερο μέρος της κατώτερης υδατικής στοιβάδας. Η υδατική στοιβάδα πετιέται. Επανασυνδέστε τη φιάλη με τον ψυκτήρα και προσεκτικά προσθέστε διάλυμα NaHCO₃ 10% στάγδην από το πάνω μέρος του ψυκτήρα, ενώ το διάλυμα είναι υπό ανάδευση.

Σημείωση: Αυτό το στάδιο πραγματοποιείται για την εξουδετέρωση του οξέος που ίσως έχει απομείνει στο αιθερικό διάλυμα που περιέχει υγρασία. Σε αυτό το στάδιο καθώς

πραγματοποιείται η εξουδετέρωση , παρατηρείται βίαιη έκλυση διοξειδίου του άνθρακα.

Μόλις σταματήσει ο σχηματισμός των φυσαλίδων στο διάλυμα, απομακρύνετε τη φιάλη. Χρησιμοποιώντας την πιπέτα pasteur από το προηγούμενο στάδιο, διαχωρίστε την κατώτερη υδατική φάση. Ελέγξτε αυτή τη φάση με χρησιμοποιώντας πεχαμετρικό χαρτί. Επαναλάβετε το στάδιο της εξουδετέρωσης μέχρις ότου η υδατική φάση να μην είναι πλέον όξινη. Στο τέλος ξεπλύνετε το αιθερικό διάλυμα με 6ml νερού. Διαχωρίστε και απορρίψτε την υδατική φάση.

Μεταφέρετε την αιθερική στοιβάδα (που περιέχει υγρασία) σε μια «κολώνα», η οποία αποτελείται από ένα χωνευτήριο με πορώδες φίλτρο και το οποίο περιέχει silica gel (κατώτερο στρώμα) και άνυδρο θειικό νάτριο (άνωτερο στρώμα), περίπου 2cm το κάθε στρώμα. Συλλέξτε το απαλλαγμένο υγρασίας διάλυμα σε μια προζυγισμένη κωνική φιάλη. Ξεπλύνετε την κολώνα με 3ml περίπου αιθέρα. Συμπυκνώστε το αιθερικό διάλυμα σε υδρόλουτρο μέσα στον **απαγωγό**.

Σημείωση: **Αν η ροή του διαλύματος είναι αργή η διαδικασία μπορεί να επιταχυνθεί με την εφαρμογή ενός πουάρ (pipet bulb) στο πάνω μέρος της κολώνας και προκαλώντας μικρή πίεση. Αυτό αποτελεί μια στοιχειώδη εισαγωγή στην χρωματογραφία HPLC.**

Απομόνωση προϊόντος

Προσδιορίστε το βάρος του διαηγούς πυριτιούχου ρευστού που απέμεινε. Προσθέστε βορικό οξύ σε ποσοστό 5% του βάρους του κάπως παχύρρευστου υγρού, αναδεύοντας συνεχώς με μια γυάλινη σπάτουλα. Συνεχίστε την ανάδευση για πέντε λεπτά. Θερμάνετε το μίγμα στους 170-180 °C σε θερμοαντική πλάκα, μέχρι να σχηματισθεί μια κολλώδης ουσία. Αυτό συνήθως λαμβάνει χώρα μετά από 20 λεπτά περίπου. Αφήστε το προϊόν να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου.

Απομακρύνετε το προϊόν από την φιάλη και τυλίξετε το, κάνοντας το μπαλάκι. Αν το προϊόν είναι κατά κάποιο τρόπο εύθραυστο, συνεχές ζύμωμα θα δώσει τα επιθυμητά χαρακτηριστικά "μαστίχας".

Πραγματοποιείτε τις παρακάτω δοκιμές στο προϊόν:

1. Το μπαλάκι οφείλει να αναπηδά πολύ σε σκληρή επιφάνεια.
2. Τραβώντας το απότομα σπάει σε δυο κομμάτια.
3. Τραβώντας το σιγά-σιγά θυμίζει μαστίχα.
4. Όταν τοποθετηθεί σε σκληρή επιφάνεια μετά από μερικές ώρες γίνεται επίπεδο, σαν ρευστό που έχει χυθεί.
5. Εάν η δοκιμή (4) γίνει πάνω σε εφημερίδα, προσεκτική απομάκρυνση της επίπεδης πια "μαστίχας" φανερώνει το είδωλο της εικόνας που επικάλυπτε.

Οξειδωτικές καταστάσεις του κασσιτέρου



American Scientist

πείραμα 4

Οξειδωτικές καταστάσεις κασσιτέρου

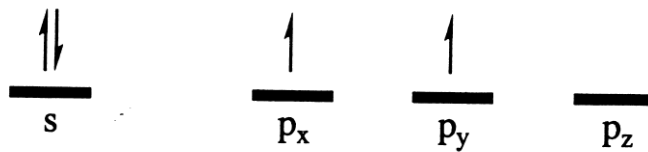
Μέρος Α: Παρασκευή του ιωδιδίου του κασσιτέρου(IV)

Μέρος Β: Παρασκευή του ιωδιδίου του κασσιτέρου(II)

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

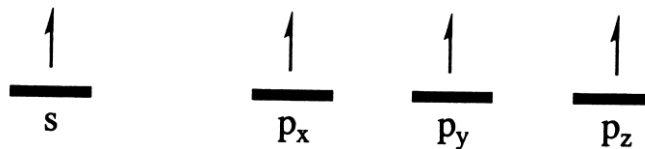
Πολλά από τα στοιχεία των κυρίων ομάδων παρουσιάζουν πολλές οξειδωτικές καταστάσεις, όπως και τα μέταλλα μετάπτωσης. Για παράδειγμα ο κασσίτερος συναντάται σε δυο διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις: Sn(IV) που ονομάζεται stannic (κασσιτερικό) και Sn(II) που ονομάζεται stannous (κασσιτερώδες). Αυτές οι δυο οξειδωτικές καταστάσεις είναι περίπου της ίδιας σταθερότητας. Συγκρίνοντας τις οξειδωτικές καταστάσεις του κασσιτέρου με αυτές των στοιχείων της ομάδας 14 (IVA), βρίσκουμε ότι ο άνθρακας, το πυρίτιο και το γερμάνιο συναντούνται σχεδόν πάντα στην (IV) οξειδωτική κατάσταση. Από την άλλη μεριά όμως, ο μόλυβδος συναντάται σχεδόν πάντα στην (II) οξειδωτική κατάσταση, ενώ η (IV) είναι αρκετά ασταθής. Παρόμοια συμπεριφορά συναντάται στις οξειδωτικές καταστάσεις των στοιχείων και άλλων ομάδων [ομάδες 13-16 (IIIΑ-VIA)], όπου ο κύριος αριθμός οξείδωσης μειώνεται κατά δύο κατεβαίνοντας στην ομάδα. Πρέπει να τονιστεί ότι σε όλες τις περιπτώσεις δεν αναφερόμαστε σε ιοντικά φορτία των στοιχείων, από τη στιγμή που οι εξεταζόμενες ενώσεις είναι αρκετά ομοιοπολικές.

Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να εξηγηθεί χρησιμοποιώντας σαν παράδειγμα τα στοιχεία της ομάδας 14 (IVA) με τον παρακάτω τρόπο. Η ηλεκτρονική δομή αυτής της ομάδας είναι $ns^2 np^2$, και τα ηλεκτρόνια κατατάσσονται στα τροχιακά ως εξής:

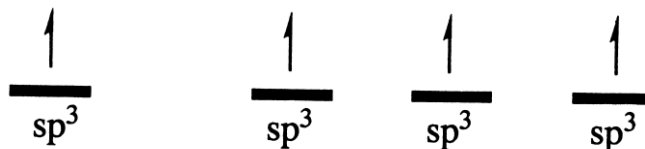


Σε αυτή την ηλεκτρονική κατάσταση, το στοιχείο μπορεί να σχηματίσει δυο ομοιοπολικούς δεσμούς, χρησιμοποιώντας τα δυο ασύζευκτα ηλεκτρόνια στα p_x και p_y τροχιακά. Τα δυο ηλεκτρόνια στο s τροχιακό δεν χρησιμοποιούνται για την δημιουργία δεσμού και συνήθως ονομάζονται «αδρανές ζεύγος». Αυτός ο τρόπος δημιουργίας δεσμών συναντάται στον Sn(II) και Pb(II).

Εναλλακτικά, ένα από τα s ηλεκτρόνια μπορεί να προαχθεί στο κενό p_z τροχιακό με κόστος την απορρόφηση ενέργειας από το στοιχείο και ως αποτέλεσμα έχουμε την παρακάτω ηλεκτρονική δομή:



Μπορούν τώρα να σχηματιστούν τέσσερα ισότιμα υβριδισμένα τροχιακά sp^3 από το στοιχείο της ομάδας 14(IV).



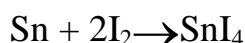
Σε αυτή την ηλεκτρονική κατάσταση, το στοιχείο μπορεί να σχηματίσει τέσσερις ομοιοπολικούς δεσμούς, χρησιμοποιώντας τα τέσσερα ασύζευκτα ηλεκτρόνια στα τέσσερα ισότιμα sp^3 τροχιακά. Ο σχηματισμός δεσμού συμβαίνει με ταυτόχρονη έκλυση ενέργειας. Η προαγωγή του s ηλεκτρονίου αντισταθμίζεται ως ένα σημείο, από την "επιστροφή" της ενέργειας κατά τη δημιουργία των δεσμών.

Επομένως η πιθανότητα για να βρεθεί το στοιχείο στην οξειδωτική κατάσταση (IV) εξαρτάται από δυο ποσότητες.

1. Την ενέργεια που απαιτείται για την προαγωγή ενός s ηλεκτρονίου (κόστος) στο υψηλότερης ενέργειας p_z τροχιακό. Αυτή είναι μεγαλύτερη για τα ελαφρύτερα στοιχεία της ομάδας, εξ αιτίας της μικρότερης απόστασης του ηλεκτρονίου από τον πυρήνα.
2. Την ενέργεια που αποβάλλεται (επιστροφή) κατά την δημιουργία των δεσμών. Αυτή είναι μεγαλύτερη για τα ελαφρύτερα στοιχεία της ομάδας, εξ αιτίας του μικρού μεγέθους τροχιακού, μικρό μήκος δεσμού και καλή επικάλυψη τροχιακών.

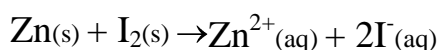
Στην περίπτωση του άνθρακα, του πυριτίου και του γερμανίου η ενέργεια για την προαγωγή του s ηλεκτρονίου (κόστος), είναι πολύ μικρότερη από την ενέργεια που αποβάλλεται (επιστροφή), από τον σχηματισμό των δυο επιπλέον δεσμών. Έτσι τα στοιχεία αυτά βρίσκονται στην οξειδωτική κατάσταση (IV). Στην περίπτωση του κασσιτέρου το "κόστος" είναι περίπου ίδιο με την "επιστροφή". Έτσι για τον κασσίτερο και οι δυο οξειδωτικές καταστάσεις έχουν περίπου την ίδια σταθερότητα. Στην περίπτωση του μολύβδου το "κόστος" της προαγωγής του ηλεκτρονίου δεν αντισταθμίζεται από την μικρή ενέργεια "επιστροφής" από τη δημιουργία δυο επιπλέον δεσμών. Έτσι ο μολύβδος βρίσκεται συνήθως στην οξειδωτική κατάσταση (II) και οι ενώσεις του μολύβδου (IV) ανάγονται εύκολα.

Οι ενώσεις του κασσιτέρου (IV) μπορούν να παρασκευασθούν αντιδρώντας απ' ευθείας μεταλλικό κασσίτερο με ήπια οξειδωτικά μέσα όπως το ιώδιο. Το ιώδιο με την σειρά του ανάγεται από την οξειδωτική κατάσταση (0) στην οξειδωτική κατάσταση (-1).

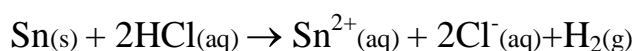


Η απευθείας αντίδραση των δυο στοιχείων (Sn, I_2) έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό της οξειδωτικής κατάστασης (IV). Αυτή η κατάσταση είναι λίγο πιο σταθερή από την (II).

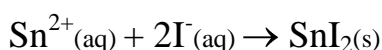
Ο ιωδιούχος κασσίτερος(II) παρασκευάζεται εύκολα αντιδρώντας διάλυμα ιωδιούχου ψευδαργύρου με διάλυμα χλωριούχου κασσιτέρου(II). Το διάλυμα του ιωδιούχου ψευδαργύρου λαμβάνεται με απευθείας οξείδωση μεταλλικού ψευδαργύρου από ιώδιο παρουσία μικρής ποσότητας νερού.



Το διάλυμα του χλωριούχου κασσιτέρου(II) παρασκευάζεται διαλύοντας μικρά και λεπτά κομμάτια μεταλλικού κασσιτέρου σε πυκνό υδροχλωρικό οξύ.



Όταν το διάλυμα του ιωδιούχου ψευδαργύρου αναμιγνύεται με το διάλυμα του χλωριούχου κασσιτέρου(II), ο ιωδιούχος κασσίτερος(II) λαμβάνεται σαν πορτοκαλοκίτρινο κρυσταλλικό στερεό. Αυτή η αντίδραση όπου συμβαίνει ανταλλαγή ιόντων λέγεται μεταθετική ή διπλής αντικατάστασης.



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Υποδείξεις για την ασφάλεια στο εργαστήριο

Κασσίτερος (CasNo. 7440-31-5): Ο κασσίτερος γενικά δεν θεωρείται επικίνδυνο υλικό, παρόλα αυτά όμως πρέπει να λαμβάνονται οι απαραίτητες προφυλάξεις.

Ιώδιο (Cas No. 7553-56-2): Το ιώδιο είναι επικίνδυνο σε περίπτωση κατάποσης, εισπνοής ή απορρόφησης από το δέρμα. Είναι δακρυγόνο αντιδραστήριο. ORL-RAT LD50: 14g/Kgr Λήψη 2-3g έχει επιφέρει το θάνατο.

Διχλωρομεθάνιο (Cas No. 75-09-2): Η ένωση αυτή είναι επικίνδυνη σε περίπτωση κατάποσης, εισπνοής ή απορρόφησης από το δέρμα. Έκθεση μπορεί να προκαλέσει ναυτία, ζάλη και πονοκέφαλο. Πιθανώς είναι καρκινογόνος ουσία. ORL-RAT LD50: 1600mg/Kg. Επειδή είναι ναρκωτικό σε μεγάλες συγκεντρώσεις, έκθεση σε αυτή την ουσία πρέπει να γίνεται στο ελάχιστο.

Ψευδάργυρος(Cas No. 7440-66-5): Ο ψευδάργυρος γενικά δεν θεωρείται επικίνδυνο υλικό, παρόλα αυτά όμως πρέπει να λαμβάνονται οι απαραίτητες προφυλάξεις.

Μέρος A: Παρασκευή του ιωδιδίου του κασσιτέρου(IV)

Χημικά δεδομένα

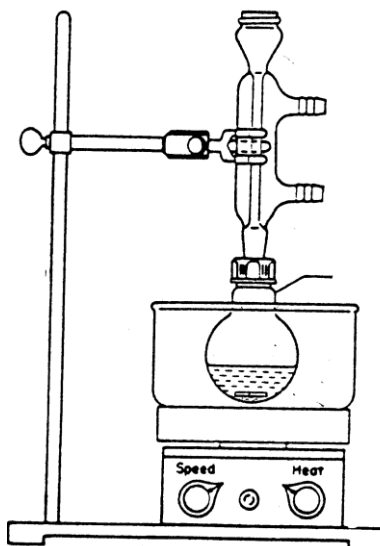
Ένωση	M.B.	Ποσότητα	mmol	σ.τ. (°C)	σ.ζ. (°C)	Πυκνότητα
Sn	118,7	357mg	3	232	2260	7,310 ^a
I ₂	253,8	1425mg	5,61	114	185	4.93

a: Πυκνότητα για τον λευκό κασσίτερο. Η πυκνότητα για την άλλη αλλοτροπική μορφή του κασσιτέρου (gray tin) είναι 5,75.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Τοποθετείστε 357mg (3mmol) κασσιτέρου και 1425mg (5,61mmol) ιωδίου σε μια σφαιρική εσφυρισμένη φιάλη των 100ml, στην οποία έχετε τοποθετήσει μαγνήτη ανάδευσης και συνδέστε με τον ψυκτήρα (όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα). Προσθέστε 18ml διχλωρομεθάνιο, που δρα σαν διαλύτης για την αντίδραση, μέσω του ψυκτήρα με τη βοήθεια μιας πιπέτας pasteur. Θερμάνετε την φιάλη ήπια, χρησιμοποιώντας ένα υδατόλουτρο μέχρι να επιτευχθεί ένας ήπιος βρασμός. Αυτό διαπιστώνεται μέσω του σταθερού ρυθμού, με τον οποίο στάζει το διάλυμα από το άκρο της σύνδεσης του ψυκτήρα. Κρατείστε την θερμοκρασία του συστήματος σταθερή, έτσι ώστε να συνεχισθεί ο ήπιος βρασμός έως ότου να μην είναι ορατό πια το μοβ χρώμα των ατμών του ιωδίου στο λαιμό του ψυκτήρα (1 ώρα περίπου). Στο τέλος

λαμβάνεται ένα πορτοκαλί διάλυμα.



Απομόνωση του προϊόντος

Διηθήστε το θερμό διάλυμα χωρίς καθυστέρηση με τη βοήθεια ενός διηθητικού χωνιού. Συλλέξτε το διήθημα σε μια κωνική φιάλη. Όση ποσότητα μεταλλικού κασσιτέρου δεν αντέδρασε θα παραμείνει στο διηθητικό χωνί. Ξεπλύνετε την φιάλη της αντίδρασης με ελάχιστη ποσότητα διαλύτη (CH_2Cl_2) στον **ΑΠΑΓΩΓΟ** και διηθήστε το διάλυμα συλλέγοντας το διήθημα στην ίδια φιάλη.

Προσθέστε μαγνήτη ανάδευσης στο διήθημα και συμπυκνώστε το διάλυμα σε μια θερμαντική πλάκα στον **ΑΠΑΓΩΓΟ**, μέχρι όγκου περίπου 10ml. Ψύξτε το διάλυμα σε παγόλουτρο και συλλέξτε τους πορτοκαλί κρυστάλλους του ιωδιούχου κασσιτέρου(IV) με διήθηση. Ξεπλύνετε τους με ελάχιστη ποσότητα ψυχρού διαλύτη και ξηράνετε τους πάνω σε διηθητικό χαρτί. Υπολογίστε την %απόδοση.

Χαρακτηρισμός του προϊόντος

Διαλύστε 4mg του προϊόντος, SnI_4 σε 10ml ακετόνης. Χωρίστε το σε δυο μέρη A και B. Στο A, προσθέστε 5-6 σταγόνες νερού. Στο B προσθέστε 5-6 σταγόνες κορεσμένου αιθανολικού διαλύματος KI. Σκεπάστε τις φιάλες σας και αφήστε σε ηρεμία για μερικές ώρες. Παρατηρήστε τι συμβαίνει σε κάθε περίπτωση και εξηγήστε τις παρατηρήσεις σας σε σχέση με τη φύση του προϊόντος.

Μέρος Β: Παρασκευή του ιωδιδίου του κασσιτέρου(II)

Χημικά Δεδομένα

Ένωση	M.B.	Ποσότητα	mmol	σ.τ. (°C)	Πυκνότητα
Zn	65.37	300mg	4.59	420	7.14
Sn	118.7	240mg	2.04	232	7.310 ^a
I ₂	253.8	300mg	1.20	114	4.93

a: Πυκνότητα για τον λευκό κασσίτερο. Η πυκνότητα για την άλλη αλλοτροπική μορφή του κασσιτέρου (gray tin) είναι 5.75.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Τοποθετείστε περίπου 480mg (4.08mmol) κασσιτέρου σε ένα μικρό ποτήρι βρασμού και προσθέστε ένα μαγνήτη ανάδευσης. Δουλεύοντας στον **ΑΠΑΓΩΓΟ**, προσθέστε 2.5ml πυκνού υδροχλωρικού οξέος και 3-4 σταγόνες διαλύματος CuSO₄ 0.1M

Σημείωση: Το πυκνό υδροχλωρικό οξύ είναι πολύ διαβρωτικό. Η αντίδραση αυτή παράγει αέριο υδρογόνο το οποίο σχηματίζει εκρηκτικά μίγματα με τον αέρα. Σ' αυτό το πείραμα δεν πρέπει να χρησιμοποιηθούν φλόγες.

Τοποθετείστε το ποτήρι βρασμού σε μια θερμαντική πλάκα στον **ΑΠΑΓΩΓΟ**, καλύψτε το με γυαλί ωρολογίου, και αργά υπό ανάδευση θερμάνετε το μίγμα μόλις κάτω από το σημείο βρασμού. Παρατηρήστε την έκλυση του υδρογόνου στο ποτήρι. Προχωρήστε στο επόμενο στάδιο της σύνθεσης, καθώς πραγματοποιείται η αντίδραση μεταξύ κασσιτέρου και υδροχλωρίου.

Σε ξεχωριστό ποτήρι βρασμού τοποθετήστε 600mg (9.20mmol) Zn (granular), 1.5ml απιονισμένου νερού και ένα μαγνήτη ανάδευσης. Προσθέστε 600mg (2.4mmol) κρυστάλλων ιωδίου στο ποτήρι. Ψύξτε το ποτήρι σε παγόλουτρο. Ανακατέψτε αργά το μίγμα. Αμέσως εμφανίζεται ένα καφέ χρώμα που προέρχεται από τη διάλυση του ιωδίου. Η αντίδραση του ιωδίου με τον ψευδάργυρο είναι μια εξώθερμη αντίδραση οξειδοαναγωγής και έτσι απαιτεί καλή ψύξη. Το καφέ χρώμα του διαλυμένου ιωδίου θα εξαφανιστεί σιγά-σιγά, όταν η αντίδραση ολοκληρωθεί, και το διάλυμα θα αποκτήσει απαλό κίτρινο χρώμα. Σ' αυτό το σημείο απομένει λίγος Zn που δεν αντέδρασε.

Μεταφέρετε το διάλυμα του ιωδιούχου Zn από το ποτήρι ζέσης σε ένα άλλο ποτήρι χρησιμοποιώντας ένα ηθμό Whatman. Το φιλτραρισμένο διάλυμα πρέπει να είναι καθαρό και να μην έχει αιωρήματα μεταλλικού Zn. Για την τέλεια μεταφορά του ZnI₂ ξεπλύνετε το περιεχόμενο του ποτηριού με λίγες σταγόνες απιονισμένου νερού και μεταφέρετε το έκλυμα στο ποτήρι, χρησιμοποιώντας τον ίδιο ηθμό (μη χρησιμοποιήσετε πολύ νερό για να ξεπλύνετε το ποτήρι). Μεγάλη αραίωση θα μειώσει την απόδοση του προϊόντος). Ο Zn που δεν αντέδρασε πρέπει να απορριφθεί στα απόβλητα.

Ελέγξτε το μίγμα Sn-HCl. Εάν παραμένει ακόμα κάποια ποσότητα μεταλλικού Sn που δεν αντέδρασε προσθέστε μερικές επιπλέον σταγόνες πυκνού HCl και θερμάνετε το μίγμα πάνω σε θερμαντική πλάκα με μαγνήτη. Στο τέλος της αντίδρασης θα παραμείνουν σαν αιώρημα μερικά μαύρα σωματίδια. Φιλτράρετε το διάλυμα του Sn με ένα καθαρό ηθμό Whatman και μεταφέρετε το στάγδην απευθείας στο ποτήρι που περιέχει το διάλυμα του ZnI₂. Μόλις το διάλυμα του SnCl₂ έρθει σε επαφή με το διάλυμα του ZnI₂ θα σχηματιστεί το πορτοκαλοκίτρινο ίζημα του SnI₂. Ολοκληρώστε την καταβύθιση με ψύξη του διαλύματος σε παγόλουτρο. Συλλέξτε το στερεό με διήθηση.

Ανακρυστάλλωση του προϊόντος

Μεταφέρετε το ακατέργαστο SnI₂ από το χωνί διήθησεως στο ίδιο ποτήρι βρασμού όπου έλαβε χώρα η καταβύθιση και προσθέστε ένα μαγνήτη ανάδευσης. Προσθέστε 4-5 σταγόνες πυκνού HCl στο στερεό. Ψύξτε το ποτήρι σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια τοποθετήστε το σε παγόλουτρο για να ολοκληρωθεί η ανακρυστάλλωση. Συλλέξτε το προϊόν με διήθηση και ξηράνετε το σε χαρτί διήθησης. Ζυγίστε το προϊόν και υπολογίστε την % απόδοση.

Σχετικές Σταθερότητες κασσιτέρου(IV) και μολύβδου(IV)



Scientific American

πείραμα 5

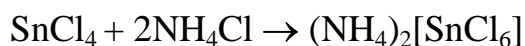
Σχετικές Σταθερότητες του Κασσιτέρου(IV) και του Μολύβδου(IV)

Μέρος Α: Παρασκευή του εξαχλωροκασσιτερικού(IV) αμμωνίου

Μέρος Β: Παρασκευή του εξαχλωρομολυβδικού(IV) αμμωνίου

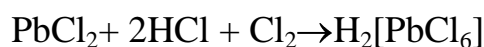
ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Ενώ οι ενώσεις του άνθρακα συναντιούνται σχεδόν αποκλειστικά με αριθμό συναρμογής όχι μεγαλύτερο από τέσσερα τα βαρύτερα μέλη της ομάδας 14 (IVA) μπορούν να συναντηθούν με μεγαλύτερους αριθμούς συναρμογής, επειδή μπορούν να χρησιμοποιήσουν τα d τροχιακά τους. Για τα βαρύτερα μέλη της ομάδας, ο αριθμός συναρμογής 6 είναι συνηθισμένος. Σε αυτό το πείραμα θα παρασκευαστούν σύμπλοκα του κασσιτέρου και του μολύβδου με αριθμό συναρμογής 6. Το σύμπλοκο του κασσιτέρου (IV) $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$, παρασκευάζεται με απλή συναρμογή Cl^- .



Το ανάλογο σύμπλοκο του μολύβδου(IV) $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$ δεν παρασκευάζεται τόσο εύκολα. Ο χλωριούχος μόλυβδος(IV) δεν είναι σταθερό υλικό και έτσι η διαδικασία πρέπει να γίνει μέσω

οξειδοαναγωγικής αντίδρασης του χλωριούχου μολύβδου(II) με στοιχειακό χλώριο, που χρησιμοποιείται σαν ισχυρό οξειδωτικό αντιδραστήριο.



Το επιθυμητό προϊόν λαμβάνεται με ανταλλαγή ιόντων χρησιμοποιώντας NH_4Cl



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Μέρος Α: Παρασκευή του εξαχλωροκασσιτερικού(IV) αμμωνίου

Υποδείξεις για την ασφάλεια στο εργαστήριο

Χλωριούχος κασσίτερος(IV) (CAS No 7646-78-8): Οι ατμοί του SnCl_4 με την υγρασία του αέρα σχηματίζουν HCl . Φιάλες, χαλαρά κλεισμένες συχνά αναπτύσσουν λεπτό στρώμα υδροξειδίου του κασσιτέρου. Οι ατμοί του SnCl_4 είναι πολύ διαβρωτικοί και ποτέ δεν πρέπει να εισπνέονται. Η τάση ατμών είναι 18.6mm στους 20 °C. IPR-MUS LD50: 101mg/Kg. Η ένωση αυτή αντιδρά βίαια με το νερό και αιθέρες και γι' αυτό η χρήση αυτών των ουσιών πρέπει να γίνεται με προσοχή.

Χλωριούχο αμμώνιο (CAS No 12125-02-9): Η ένωση αυτή είναι επικίνδυνη σε περίπτωση κατάποσης και προκαλεί ερεθισμό στα μάτια. ORL-RAT LD50: 1650mg/Kg. Πρέπει να λαμβάνονται οι συνήθεις προφυλάξεις.

Χημικά δεδομένα

Ένωση	M.B.	Ποσότητα mg	mmol	σ.τ. (°C)	Ποκνότητα
SnCl_4	260.5	600	2.28	-33	2.226
NH_4Cl	53.5	210	3.9	340 ^a	1.529

a: Εξαχνώνεται

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Ζυγίστε 600mg (2.28mmol) άνυδρου SnCl_4 σε ένα ποτήρι βρασμού που περιέχει μαγνήτη ανάδευσης. **Με προσοχή (ΣΤΟΝ ΑΠΑΓΩΓΟ)** προσθέστε στάγδην και υπό ανάδευση 0.420ml νερού χρησιμοποιώντας πιπέτα αυτόματης μεταφοράς. Χρησιμοποιώντας πιπέτα αυτόματης μεταφοράς προσθέστε το διάλυμα του NH_4Cl [210mg (3.9mmol) NH_4Cl διαλυμένα σε 0.5ml νερού]. Το προϊόν $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$ θα καταβυθιστεί αμέσως.

Απομόνωση του προϊόντος

Συλλέξτε τους κρυστάλλους με διήθηση, χρησιμοποιώντας χωνί με πορώδες και ξεπλύνετε τους δύο φορές με 1ml κρύο διάλυμα κάθε φορά (50% αιθανόλη, 50% αιθέρα). Ξηράνετε το προϊόν σε χαρτί διήθησης. Υπολογίστε την % απόδοση.

Μέρος Β: Παρασκευή του εξαχλωρομολυβδικό(IV) αμμωνίου

Υποδείξεις για την ασφάλεια στο εργαστήριο

Διχλωριούχος μόλυβδος (CAS No 7758-95-4): Όπως όλες οι ενώσεις του μολύβδου, ο διχλωριούχος μόλυβδος είναι ένα δηλητήριο βαρέως μετάλλου. Πρέπει να αποφεύγεται η επαφή των ενώσεων του μολύβδου με το δέρμα (χρησιμοποιείτε πάντα γάντια). Προσέξτε να μην εισπνεύσετε σκόνη. Έχουν αναφερθεί αρνητικές επιδράσεις του μολύβδου στην αναπαραγωγή του ανθρώπου.

Χλώριο (CAS No 7782-50-5): Πρόκειται για ένα πολύ επικίνδυνο, διαβρωτικό και τοξικό αέριο. ΠΡΕΠΕΙ ΝΑ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΕΙΤΑΙ ΜΟΝΟ ΣΤΟΝ ΑΠΑΓΩΓΟ. Δεν πρέπει να διαχέεται στον αέρα, αλλά να δεσμεύεται από διάλυμα NaOH, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Μπορεί να προκαλέσει θάνατο σε περίπτωση εισπνοής και είναι τρομερά καταστρεπτικό στον βλεννογόνο και στο ανώτερο αναπνευστικό σύστημα, μάτια και δέρμα. IHL-HMN LCLo: 500ppm/5M

Χλωριούχο αμμώνιο (CAS No 12125-02-9): Η ένωση αυτή είναι επικίνδυνη σε περίπτωση κατάποσης και προκαλεί ερεθισμό στα μάτια. ORL-RAT LD: 1650mg/Kg. Πρέπει να λαμβάνονται οι συνήθεις προφυλάξεις.

Χημικά δεδομένα

Ένωση	M.B.	Ποσότητα	mmol	σ.τ. (°C)	Πυκνότητα
PbCl ₂	278.1	300mg	1.08	501	5.85
Cl ₂	70.9	αρκετό	αρκετό	-101	
NH ₄ Cl	53.5	120mg	2.25	340 ^a	1.529

a: Εξαχνώνεται

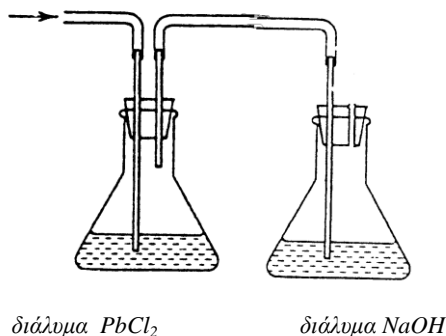
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Σημείωση: Η παρακάτω διαδικασία χλωρίωσης πρέπει να γίνεται μόνο στον ΑΠΑΓΩΓΟ.

Σε μια κωνική φιάλη που περιέχει μαγνήτη ανάδευσης, δημιουργήστε ένα αιώρημα με 300mg (1.08mmol) PbCl₂ σε 4.5ml HCl 12M.

Σημείωση: Το HCl 12M είναι πολύ διαβρωτικό. Χρησιμοποιείστε το με προσοχή.

Ψύξτε τη φιάλη σε παγόλουτρο και διοχετεύστε στο διάλυμα, **αργά**, ρεύμα χλωρίου. Η περίσσεια του αερίου χλωρίου που δεν αντιδρά, δεσμεύεται από παγίδα NaOH 6M, χρησιμοποιώντας τον εξοπλισμό που φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Το αέριο χλώριο μεταφέρεται από τη φιάλη μέσω σωλήνα Tygon σε γυάλινο σωλήνα, ο οποίος είναι βυθισμένος σε διάλυμα $PbCl_2$ κλεισμένο με πώμα. Είναι φυσικά αναγκαίο να υπάρχει διέξοδος από ένα δεύτερο γυάλινο σωλήνα, μέσω σωλήνα Tygon, σε μια κωνική φιάλη που περιέχει διάλυμα NaOH 6M, όπως δείχνει το παραπάνω σχήμα. Το αιώρημα θα μετατραπεί σε κίτρινο διάλυμα καθώς σχηματίζεται $H_2[PbCl_6]$ και διαλύεται.

Όταν όλος ο $PbCl_2$ έχει διαλυθεί, διακόψτε τη ροή του χλωρίου και μεταφέρετε το υγρό (που περιέχει το προϊόν) χρησιμοποιώντας πιπέτα pasteur, σε μια κωνική φιάλη. Ψύξτε το διάλυμα σε παγόλουτρο. Προσθέστε διάλυμα NH_4Cl [120mg (2.25mmol) NH_4Cl σε 0.750ml νερού] και αφήστε το σε ηρεμία για 20min. Συλλέξτε το ίζημα με διήθηση χρησιμοποιώντας χωνί Hirsch. Ξεπλύνετε το ίζημα δυο φορές με 1.5ml ψυχρής αιθανόλης κάθε φορά (σε παγόλουτρο), καθώς και δυο φορές με 1.5ml αιθέρα κάθε φορά. Ξηράνετε το προϊόν σε χαρτί διήθησης. Υπολογίστε την % απόδοση.

Δοκιμή για τις σχετικές σταθερότητες του Sn(IV) και Pb(IV)

Αριθμήστε δυο μικρούς δοκιμαστικούς σωλήνες. Τοποθετείστε στο δοκιμαστικό σωλήνα **1**, το μισό της ποσότητας του $(NH_4)_2[SnCl_6]$ που παρασκευάσατε, ενώ στον σωλήνα **2** το μισό της ποσότητας $(NH_4)_2[PbCl_6]$. Προσθέστε 0.3ml νερό σε κάθε δοκιμαστικό σωλήνα και παρατηρήστε τα αποτελέσματα. Μη ξεχάσετε να σημειώσετε ότι οσμές αντιληφθείτε.

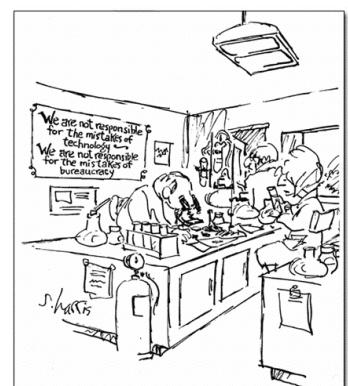
Θερμάνετε τους δοκιμαστικούς σωλήνες σε βραστό νερό για δέκα λεπτά και αφήστε τους σε θερμοκρασία δωματίου για 30 λεπτά περίπου. Καταγράψτε τις παρατηρήσεις σας.

Προσεκτικά, θερμάνετε ένα δεύτερο ζευγάρι δοκιμαστικών σωληνίων που θα παρασκευάσετε όπως προηγουμένως, σε ένα λύγχο πύρωσης. Καταγράψτε τις παρατηρήσεις σας.

Ανάκτηση και ανακύκλωση του PbCl_2

Όλα τα στερεά που περιέχουν μόλυβδο πρέπει να μαζευτούν σε μια κωνική φιάλη. Θερμαινόμενο το $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$ (**ΣΤΟΝ ΑΠΑΓΩΓΟ**) αποσυντίθεται θερμικά και σχηματίζει NH_3 , Cl_2 , HCl και PbCl_2 . Το τέλος της αντίδρασης επισημαίνεται από την αλλαγή του κίτρινου χρώματος σε λευκό. Συλλέξτε τον PbCl_2 και χρησιμοποιήστε το σε άλλο πείραμα.

Παρασκευή Τριαλκοξυβορανίων



Today's Chemist

πείραμα 6

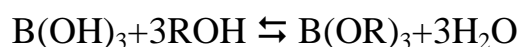
Παρασκευήτων Τριαλκοξυβορανίων

Μέρος Α: Παρασκευήτουτρι-η-προπυλοξυβορανίου

Μέρος Β: Παρασκευήτουπολυ(βινυλαλκοολο)-βορικού συμπολυμερούς

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το βορικό οξύ αντιδρά με οργανικές αλκοόλες και δίνει τριαλκοξυβοράνια (τα οποία ονομάζονται και τριαλκυλοβορικά άλατα) σύμφωνα με το σχήματης αντίδρασης:



Εναλλακτικά, σε βασικό διάλυμα μπορεί να σχηματιστεί το τετρακυλοβορικό ανιόν:



Τα τριαλκοξυβοράνια χρησιμοποιούνται εκτεταμένα στηβιομηχανία σε τομείς όπως:

Φωτογραφία: Μίγματα του Ti(IV), τριαλκοξυβορανίου και πολυ-βινυλαλκοόλης δημιουργούν φωτοευαίσθητα διαλύματα. Το διάλυμα αρχικά απορροφά οξυγόνο και υφίσταται φωτοαναγωγή, σχηματίζοντας ένα βαθύ μπλε σύμπλοκο Ti(III) το οποίο επαναοξειδώνεται με την παρουσία του αέρα, για να σχηματίσει άχρωμο Ti(IV)

Χημεία πολυμερών: Τα τριαλκοξυβοράνια χρησιμοποιούνται εκτεταμένα σε συνδυασμό με το καταλυτικό σύστημα Ziegler-Natta, $TiCl_3$ και $(CH_3CH_2)_3Al$ ως καταλύτες πολυμερισμού για διάφορες ολεφίνες. Ακόμα, τα τριαλκοξυβοράνια μπορούν να ενσωματωθούν σε πολυμερή με πολυ-βινυλαλκοόλη ή σιλοξάνια.

Βιοχημεία: Τα κατώτερα τριαλκοξυβοράνια χρησιμοποιούνται ως στείρωτικά για διάφορα είδη εντόμων, επιδρώντας στο ρυθμό των γεννήσεων. Μύγες που έχουν πάρει σαν τροφή τριαλκοξυβοράνια αναπαράγονται με ρυθμό 1% του κανονικού. Οι ενώσεις αυτές χρησιμοποιούνται και στις φυτείες ως ρυθμιστές ανάπτυξης των φυτών.

Γυαλιά και υαλοβεννίκωση: Γυάλινες επιφάνειες που έχουν επεξεργαστεί με βουτοξείδιο του αλουμινίου, τετραλκοξυτιτάνιο(IV) και τριαλκοξυβοράνια παρουσιάζουν στιλπνότητα που είναι αδιαπέραστη από αλκαλικές ενώσεις. Χρησιμοποιούνται και για επικάλυψη φθοριζουσών λαμπών.

Τα τριαλκοξυβοράνια είναι ενώσεις βορίου σταθερές στον αέρα, μολονότι τα κατώτερα μέλη της σειράς είναι επιρρεπή στην υδρόλυση, με επανασχηματισμό βορικού οξέος. Ο δεσμός B-O είναι εξαιρετικά σταθερός καθώς τα ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων των ατόμων του οξυγόνου μπορούν να δοθούν για να συμπληρώσουν το άδειο p τροχιακό του βορίου, μειώνοντας δραστικά την κατά Lewis οξύτητα της ένωσης.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Υποδείξεις για την ασφάλεια στο εργαστήριο

Βορικό οξύ (CASNo 10043-35-3): Η ένωση αυτή γενικά δεν θεωρείται επικίνδυνη, είναι όμως τοξική σε περίπτωση κατάποσης. ORL-RAT LD50: 5.14g/Kg. Έχει συμβεί θάνατος από κατάποση 5-29g σε ενήλικους.

η-προπανόλη (CASNo 71-23-8): Η ένωση αυτή γενικά δεν θεωρείται επικίνδυνη. Είναι πτητικό εύφλεκτο υγρό. ORL-WMN LDLo: 5700mg/Kg, ORL-MUS LD50: 14.700mg/Kg.

Τολουόλιο (CASNo 108-88-3): Η ένωση αυτή θεωρείται επικίνδυνη σε περίπτωση κατάποσης, εισπνοής ή απορρόφησης από το δέρμα. ORL-RAT LD50: 5000mg/Kg, ORL-HMN LDLo: 50mg/Kg.

Χημικά δεδομένα.

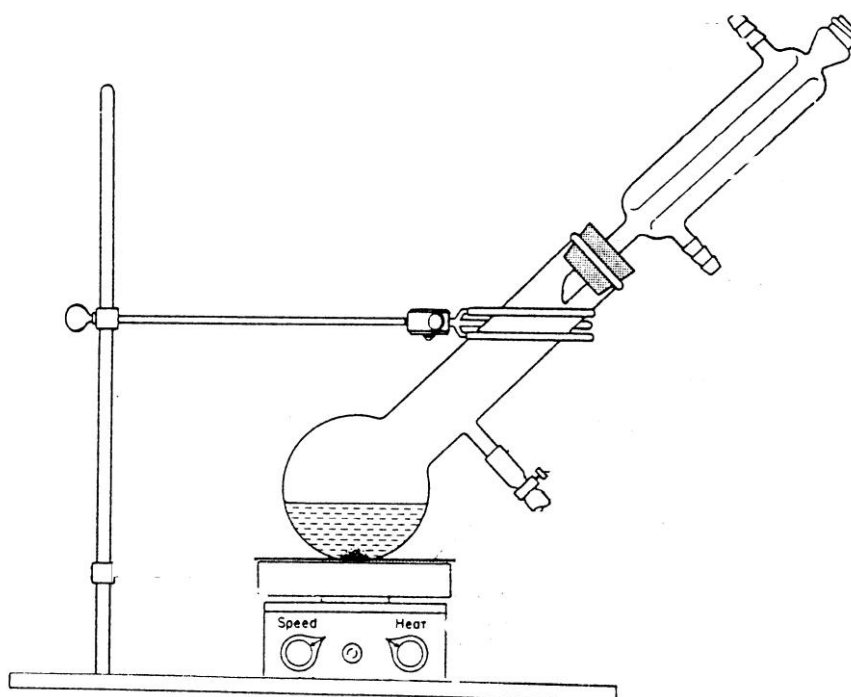
Ένωση	M.B.	Ποσότητα	mmol	σ.τ. (°C)	σ.ζ.	Πυκνότητα
B(OH) ₃	61.83	3g	48.6	171	300 ^a	2.46
Προπανάολη	60.10	12ml	160.5	-127	97	0.804

a: αποσυντίθενται

Μέρος Α: Παρασκευή του τρι-η-προπυλοξυβορανίου

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Τοποθετείστε 3g (48.6mmol) βορικού οξέος σε φιάλη απόσταξης καθώς επίσης και μαγνήτη ανάδευσης. Χρησιμοποιώντας ένα ογκομετρικό κύλινδρο προσθέστε 12ml (160,5mmol) η-προπανάολης (χωρίς υγρασία) και 6ml τολουόλιο. Το τελευταίο σχηματίζει αζεοτροπικό μίγμα με το νερό μεταφέροντας το στον πλευρικό σωλήνα. Συνδέστε στο πλευρικό στόμιο της φιάλης ένα μικρό τμήμα σωλήνα Tygon και κλείστε το με τσιμπίδα (ή στρόφιγγα), όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Προσαρμόστε ένα ψυκτήρα νερού στο στόμιο της φιάλης. Η φιάλη απόσταξης βυθίζεται σε ελαιόλουτρο και τοποθετείται έτσι, ώστε ο πλευρικός σωλήνας να κατευθύνεται προς τα κάτω, όπως φαίνεται στο σχήμα.



Θερμάνετε το σύστημα χρησιμοποιώντας θερμαντική πλάκα μέχρις ότου αρχίσει να βράζει το διάλυμα, (ψύξη με αντιροή). Το τολουόλιο και το νερό θα μαζευτούν στο πλευρικό στόμιο της φιάλης, με το νερό στο κατώτερο μέρος του πλευρικού σωλήνα, ενώ το τολουόλιο ανακυκλώνεται στο δοχείο απόσταξης. Συνεχίστε τον βρασμό μέχρις ότου η ποσότητα του νερού στον πλευρικό σωλήνα δεν αυξάνεται πια (περίπου μια ώρα. Ίσως να είναι απαραίτητο να απομακρύνετε το νερό από το πλευρικό άνοιγμα περιοδικά). Μόλις σταματήσει ο βρασμός απομακρύνετε το νερό από το πλευρικό άνοιγμα.

Αποσυνδέστε τον ψυκτήρα και μεταφέρετε το διάλυμα που απέμεινε σε μια σφαιρική φιάλη που περιέχει μαγνήτη ανάδευσης, χρησιμοποιώντας μια πιπέτα pasteur. Προσαρμόστε συσκευή απόσταξης που φέρει θερμόμετρο.

Απομόνωση προϊόντος

Θερμάνετε το διάλυμα μέχρι να αρχίσει η απόσταξη. Συλλέξτε το υγρό που αποστάζει σε θερμοκρασία μέχρι 120°C (τολουόλιο που πιθανώς απέμεινε καθώς και αλκοόλη). Σταματήστε τη θέρμανση και αφήστε τη φιάλη να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου.

Καθαρισμός του προϊόντος

Το τρι-η-προπυλοξυβοράνιο μπορεί να καθαριστεί συνεχίζοντας την απόσταξη του προηγούμενου σταδίου και συλλέγοντας το προϊόν που αποστάζει μεταξύ των 175 και 185°C . Συνήθως κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αυτής λαμβάνει χώρα μερική αποσύνθεση του εστέρα με αποτέλεσμα να έχουμε χαμηλό ποσοστό απόδοσης. Εναλλακτικά, ο εστέρας μπορεί να υποστεί απόσταξη σε μειωμένη πίεση, υπό κενό 100torr περίπου και να έχουμε μεγαλύτερη απόδοση.

Χαρακτηρισμός του προϊόντος

Καταγράψτε το IR φάσμα του προϊόντος (καθαρό) παρατηρώντας αν υπάρχει ίχνος νερού. Καθορίστε τη συχνότητα δόνησης των δεσμών B-O και C-O. Συγκρίνετε το φάσμα με αυτό της η-προπανόλης το οποίο θα βρείτε από την βιβλιογραφία καθώς και το φάσμα του βορικού οξέος. Εάν επιθυμείτε καταγράψτε το ^1H NMR φάσμα σε CDCl_3 και συγκρίνετέ το με αυτό τη βιβλιογραφίας.

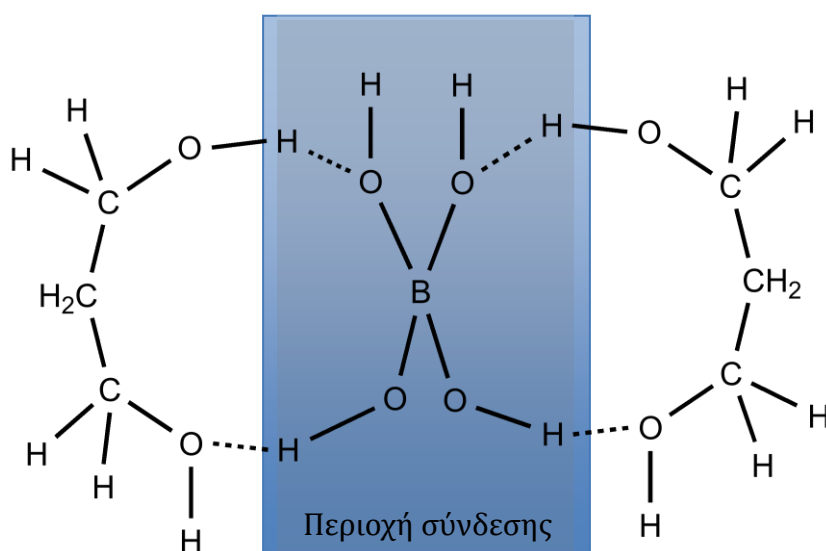
Μέρος Β: Παρασκευή του πολυ(βινυλαλκοολο)-βορικού συμπολυμερούς

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Παρασκευάστε διάλυμα του τρι-προπυλοξυβορανίου 4% κατάβάρους (περίπου), διαλύοντας 200μl (μετρημένα με τελείως στεγνό σιφώνιο) βορανίου, σε 5ml νερού σε ένα μικρό ποτήρι βρασμού. Εναλλακτικά 200mg βορικού οξέος μπορούν να αντικαταστήσουν το αλκοξυβοράνιο.

Σε ξεχωριστό ποτήρι βρασμού των 100ml, παρασκευάστε διάλυμα πολυ(βινυλαλκοόλης) 4% κατά βάρος, διαλύοντας αργά 1.2g πολυ(βινυλαλκοόλης) σε 30ml βρασμένο νερό (υπό ανάδευση). Αφήστε το διάλυμα να αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου. Προσθέστε μερικές σταγόνες διαλύματος φαινολοφθαλεΐνης για να δράσει ως δείκτης βάσης.

Προσθέστε στο διάλυμα της πολυ(βινυλαλκοόλης) το διάλυμα του βορικού άλατος. Ανακατέψτε το καινούριο διάλυμα με μια γυάλινη ράβδο. Προσθέστε στάγδην, χρησιμοποιώντας σιφώνιο pasteur, διάλυμα NaOH 6M. Καθώς η βάση αντιδρά με το μίγμα ο πολυμερισμός πραγματοποιείται αμέσως και αρχίζουν να φαίνονται μικρές ίνες του πολυμερούς. Αποτέλεσμα της προσθήκης είναι η δημιουργία ενός γλοιώδους πολυμερούς. Πρέπει να προστεθεί τόση βάση (NaOH) όσο σκληρό θέλουμε να είναι το πολυμερές (όχιπερισσότερο από 1.5ml). Η δομή του πολυμερούς φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



PVA πολυμερές

PVA πολυμερές

Μεταλλικά σύμπλοκα Σακχαρίνης



American Scientist

πείραμα 7

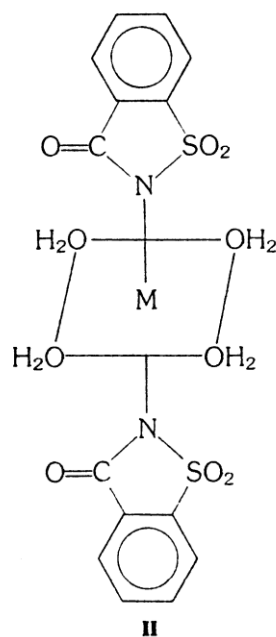
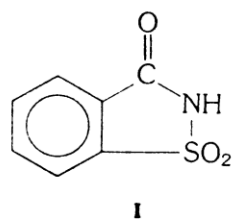
Μεταλλικά σύμπλοκα της Σακχαρίνης

Μέρος Α: Παρασκευήτου τετραϋδρο-δι(ο-θειοβενζοϊμιδο) χαλκού(II)

Μέρος Β: Παρασκευήτου τετραϋδρο-δι(ο-θειοβενζοϊμιδο) κοβαλτίου(II)

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Συνθετικά γλυκαντικά μέσα όπως η σακχαρίνη [1] και η ασπαρτάμη αναπτύχθηκαν με τα χρόνια με σκοπό να μειώσουν τη λήψη θερμίδων στη διαίτα που σχετίζεται με σάκχαρα υδατανθράκων. Η σακχαρίνη, ανακαλύφθηκε το 1879, και χρησιμοποιήθηκε εκτεταμένα ως γλυκαντικό μέσο μέχρι που έρευνες απέδειξαν, ότι αυτή η ουσία μπορεί να προξενήσει καρκινώματα στην ουροδόχο κύστη, όταν εμφυτεύεται στις κύστες ποντικών. Από τότε (1957) εκτεταμένη έρευνα πραγματοποιήθηκε για την ανίχνευση της επίδρασης της σακχαρίνης στον ανθρώπινο οργανισμό.



Η ίδια η ένωση δεν παρουσιάζει μεγάλη διαλυτότητα. Έτσι όταν χρησιμοποιείται ως γλυκαντικό μέσο, χρησιμοποιείται γενικά το άλας του νατρίου ή του ασβεστίου. Δεν μεταβολίζεται και δεν έχει διατροφική αξία. Αν η σακχαρίνη αποτελεί σοβαρή απειλή στους ανθρώπους με την κατανάλωση της σε αεριούχα ποτά, είναι ακόμα αμφίβολο. Παρ' όλα αυτά η χρήση της μειώθηκε τα τελευταία χρόνια.

Αυτό το πείραμα παρουσιάζει ένα απλό και άμεσο τρόπο για τη σύνθεση συμπλόκων σακχαρίνης με το χαλκό(II) και το κοβάλτιο(II), (βλέπε στο σχήμα, δομή [II]). Βρέθηκε ότι αυτές οι ουσίες παίζουν ρόλο στον ανθρώπινο μεταβολισμό. Άλλα μεταλλικά σύμπλοκα, όπως του σιδήρου(II), του νικελίου(II) και του ψευδαργύρου(II) μπορούν να παρασκευαστούν με παρόμοιο τρόπο.

Η γενική αντίδραση για την Παρασκευή των μεταλλικών συμπλόκων της σακχαρίνης, χρησιμοποιώντας για παράδειγμα χαλκό(II), είναι η ακόλουθη ($\text{Sac}=\text{NSO}_3\text{H}_4\text{C}_7$)



Όπως φαίνεται το διαλυτό άλας του νατρίου της σακχαρίνης χρησιμοποιείται σε αυτές τις παρασκευές. Στη σακχαρίνη [I] το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων στο p τροχιακό του αζώτου είναι διαθέσιμο και για το d τροχιακό του θείου. Συνεπώς τα ηλεκτρόνια δεν είναι διαθέσιμα για να δοθούν στο μέταλλο και είναι δύσκολη η Παρασκευή σακχαρικών αλάτων με μέταλλα με άμεση αντίδραση σακχαρίνης. Στο άλας όμως της σακχαρίνης το δεύτερο μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων του αζώτου είναι διαθέσιμο για δεσμό και τα μεταλλικά άλατα της σακχαρίνης σχηματίζονται εύκολα.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Υποδείξεις για την ασφάλεια στο εργαστήριο

Άλας νατρίου της σακχαρίνης (CASNo 82385-42-0): Η ένωση αυτή είναι επικίνδυνη σε περίπτωση κατάποσης, εισπνοής ή απορρόφησης από το δέρμα. ORL-RAT LD50: 14.200mg/Kg.

Πενταϋδρίτης του θεικού χαλκού(II) (CASNo 20919-8): Η ένωση αυτή γενικά δεν θεωρείται επικίνδυνη, όμως πρέπει να λαμβάνονται οι απαραίτητες προφυλάξεις. ORL-RAT LD50: 300mg/Kg. ORL-HMN LDLo: 1088mg/Kg.

Εξαϋδρίτης χλωριούχου κοβαλτίου(II) (CASNo 7791-13-1): Η ένωση αυτή είναι επικίνδυνη σε περίπτωση κατάποσης, εισπνοής ή απορρόφησης από το δέρμα. ORL-RAT LD50: 766mg/Kg.

Χημικά δεδομένα

Ένωση	M.B.	Ποσότητα	mmol	σ.τ. (°C)
SacNa.H ₂ O	205.17	300mg	1.47	-
CuSO ₄ (ένυδρος)	249.65	156mg	0.63	-
CoCl ₂ (ένυδρο)	237.93	144mg	0.60	86

Μέρος Α: Παρασκευή του τετραϋδρο-δι(ο-θειοβενζοϊμιδο) χαλκού(II)

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Σε ένα μικρό ποτήρι βρασμού που περιέχει μαγνήτη ανάδευσης τοποθετήστε 156mg (0.63mmol) πενταϋδρίτη του θεικού χαλκού(II), 300mg (1.47mmol) υδρίτη σακχαρινικού νατρίου και 10ml νερού. Το μίγμα αναδεύεται μέχρι να πραγματοποιηθεί διάλυση. Η διάλυση επιταχύνεται με ήπια θέρμανση.

Τοποθετείστε το ελαφρώς μπλε διάλυμα σε θερμό ελαιόλουτρο (περίπου 140 °C), και υπό ανάδευση, συμπυκνώστε το διάλυμα σε όγκο περίπου 10ml. Αργό ρεύμα αζώτου στην επιφάνεια του διαλύματος επιταχύνει τη διαδικασία.

Απομόνωση του προϊόντος

Απομακρύνετε το ποτήρι βρασμού από το ελαιόλουτρο και αφήστε το να ψυχθεί αργά σε θερμοκρασία δωματίου. Κρύσταλλοι χρώματος ελαφρώς μπλε σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της ψύξης. Ψύξτε το ποτήρι σε παγόλουτρο (περίπου 30min) και συλλέξτε τους κρυστάλλους με διήθηση χρησιμοποιώντας χωνί με πορώδες. Ξεπλύνετε τους μπλε κρυστάλλους δυο φορές με 1ml παγωμένο νερό κάθε φορά και ξηράνετε τους σε χαρτί διήθησης. Περαιτέρω ξήρανση μπορεί να επιτευχθεί με τοποθέτηση των κρυστάλλων σε μικρό φιαλίδιο πάνω σε silica gel σε ξηραντήρα.

Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός του προϊόντος

Πάρτε το IR φάσμα του συμπλόκου (παρασκευάστε δισκίο KBr). Το φάσμα ορατού των συμπλόκων μπορεί να ληφθεί χρησιμοποιώντας DMF ως διαλύτη. Παρασκευάστε διαλύματα συγκέντρωσης 10^{-2} M. Η βιβλιογραφία αναφέρει τα παρακάτω δεδομένα.

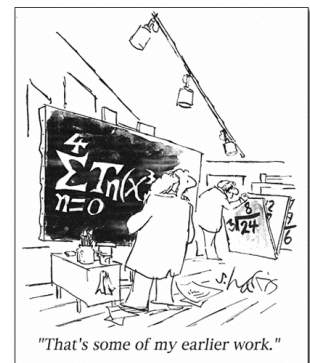
Σύμπλοκο	λ_{\max} (nm)
$[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_4\text{SO}_3\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	525, 280
$[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{SO}_3\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	784, 355

Μέρος Β: Παρασκευή του τετραϋδρο-δι(ο-θειοβενζοϊμιδο)κοβαλτίου(II)

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Αυτό το σύμπλοκο παρασκευάζεται με την ίδια διαδικασία που αναφέρθηκε παραπάνω για το σύμπλοκο του χαλκού. Χρησιμοποιείστε 144mg (0.60mmol) εξαϋδρίτη γλωριούχου κοβαλτίου(II), 300mg (1.47mmol) υδρίτη σακχαρικού νατρίου και 10ml νερού. Χαρακτηρίστε το προϊόν όπως παραπάνω.

Σύνθεση αμιδίου του νατρίου



American Scientist

πείραμα 8

Σύνθεση του αμιδίου του νατρίου

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το νερό και η αμμωνία αποτελούν παράδειγμα υγρών, τα οποία έχουν χαμηλό μοριακό βάρος, με υψηλές θερμοότητες εξαέρωσης και υψηλά σημεία βρασμού, τα οποία οφείλονται σε δεσμούς υδρογόνου. Η αμμωνία είναι υγρό στην περιοχή θερμοκρασιών από -78 μέχρι -33 °C σε κανονικές συνθήκες, είναι καλός αγωγός και καλός διαλύτης. Οι δεσμοί N-H στο μόριο της αμμωνίας είναι λιγότερο πολικοί από τους δεσμούς O-H στο μόριο του νερού. Το χαμηλότερο σημείο βρασμού της αμμωνίας δείχνει ότι ο δεσμός υδρογόνου είναι κατά πολύ ασθενέστερος στο μόριο της αμμωνίας από ότι στο μόριο του νερού. Η διηλεκτρική σταθερά καθώς και η σταθερά αυτοϊονισμού είναι και οι δυο χαμηλότερες, επισημαίνοντας ότι η υγρή αμμωνία θα είναι ασθενέστερος διαλύτης από το νερό για ιοντικές ενώσεις.

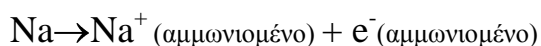
Τα περισσότερα άλατα είναι λιγότερο διαλυτά στην υγρή αμμωνία από ότι στο νερό. Παρά το γεγονός αυτό υπάρχουν μερικές περιπτώσεις οι οποίες αποτελούν ενδιαφέρουσες εξαιρέσεις στον γενικό κανόνα. Τα αμμωνιακά άλατα, τα ιωδιούχα και τα νιτρικά είναι αρκετά διαλυτά στην υγρή αμμωνία. Οι συνηθισμένοι κανόνες διαλυτότητας για το νερό είναι κάπως διαφορετικοί από αυτούς για την αμμωνία. Όταν προστεθεί νιτρικός άργυρος σε υδατικό διάλυμα χλωριούχου βαρίου, τότε καταβυθίζεται χλωριούχος άργυρος. Στην υγρή αμμωνία όμως ο χλωριούχος άργυρος και το νιτρικό βάριο αντιδρούν και σχηματίζουν ίζημα χλωριούχου βαρίου. Αυτό δείχνει ότι ο χλωριούχος άργυρος καθώς και το νιτρικό βάριο, είναι διαλυτά στην αμμωνία ενώ το χλωριούχο βάριο δεν είναι διαλυτό. Επίσης ότι ο νιτρικός άργυρος και το χλωριούχο βάριο είναι διαλυτά στο νερό, αλλά ο χλωριούχος άργυρος δεν είναι .

Ο αυτοϊονισμός της υγρής αμμωνίας γράφεται ως εξής:



Έτσι λοιπόν, σαν οξύ (διαλυμένο στην υγρή αμμωνία) χαρακτηρίζεται μια ουσία που αυξάνει τη συγκέντρωση των NH_4^+ ενώ σαν βάση μια ουσία που αυξάνει τη συγκέντρωση των NH_2^- . Η πιο συνηθισμένη βάση ως διάλυμα σε υγρή αμμωνία είναι το αμίδιο του καλίου, KNH_2 , το οποίο είναι πιο διαλυτό από το αμίδιο του νατρίου. Ογκομετρήσεις, οξέος-βάσεως, μπορούν να πραγματοποιηθούν μεταξύ του KNH_2 και αμμωνιακών ενώσεων. Το σύστημα της αμμωνίας είναι χρήσιμο για τον εντοπισμό μιας πολύ ασθενούς όξινης ομάδας σε μόρια. Έτσι η ουρία, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ που είναι ασθενής βάση στο νερό, εμφανίζεται σαν ασθενές οξύ στην υγρή αμμωνία.

Η πιο ενδιαφέρουσα ιδιότητα της υγρής αμμωνίας είναι η ικανότητα της να διαλύει όλα τα αλκάλια και τις αλκαλικές γαίες εκτός από το βηρύλλιο. Τα αμμωνιομένα κατιόντα είναι διαλύματα από τα οποία τα αλκαλικά μέταλλα μπορούν να ληφθούν ξανά αμετάβλητα. Αραιά διαλύματα έχουν βαθύ μπλε χρώμα και είναι παραμαγνητικά λόγω της παρουσίας επιδιαλυτωμένων (solvated) ηλεκτρονίων.



Τέτοια διαλύματα είναι εξαιρετικά καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού και έχουν αναγωγικές ιδιότητες.

Διαλύματα αλκαλίων υψηλής συγκέντρωσης έχουν μεταλλικό μπρούντζινο χρώμα και είναι διαμαγνητικά, δείχνοντας ότι έχει λάβει χώρα σύζευξη ηλεκτρονίων. Τα μπλε διαλύματα διατηρούνται για μερικές εβδομάδες και αποσυντίθενται με αργό ρυθμό, σχηματίζοντας αέριο υδρογόνο και το αμίδιο του μετάλλου.



Αυτό το πείραμα έχει σχεδιαστεί για μια εισαγωγή στην τεχνική όσον αφορά τη χρήση της υγρής αμμωνίας και για την Παρασκευή του άλατος του αμιδίου του νατρίου.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Υποδείξεις για την ασφάλεια στο εργαστήριο

Αμμωνία: (CAS No. 7664-41-7): Πρόκειται για ένωση με διαπεραστική οσμή, της οποίας η εισπνοή πρέπει να αποφεύγεται. IHL-HMN LCLo: 5000ppm/5M. Είναι επιβλαβής όταν εισπνέεται, όταν καταπίνεται ή όταν απορροφάται από το δέρμα. Η αμμωνία σχηματίζει εκρηκτικές ενώσεις με πολλά βαρέα μέταλλα και αλογόνα.

Ένυδρος νιτρικός σίδηρος(III):(CAS No. 7782-61-8): Η ένωση αυτή είναι επιβλαβής σε περίπτωση εισπνοής ή κατάποσης. ORL-RAT LD50: 3250mg/Kg.

Νάτριο (CAS No. 7440-23-5): Το στοιχείο αυτό είναι επιβλαβές σε περίπτωση εισπνοής, κατάποσης ή απορρόφησης από το δέρμα. Επαφή του νατρίου με το νερό οδηγεί σε έκρηξη. Είναι πάρα πολύ καταστρεπτικό για το δέρμα και τις μεμβράνες. **Κατά τη χρήση του πάντα να φοράτε γάντια.** Όταν εκτίθεται στον αέρα σχηματίζει οξειδίο του νατρίου. Το μέταλλο αυτό πρέπει να φυλάγεται μέσα σε ορυκτέλαιο ή κηροζίνη.

-78 °C slush: Το μίγμα της 2-προπανόλης (ισοπροπυλικής αλκοόλης) – ξηρού πάγου προκαλεί σοβαρά ψυχρά εγκαύματα σε περίπτωση που έρθει σε επαφή με το δέρμα.

Χημικά δεδομένα

Ένωση	M.B.	Ποσότητα	mmol	σ.τ.	σ.ζ.	Πυκνότητα
Na	22.99	100mg	4.35	97.8	--	0.968
NH ₃	17.03	περίσσεια	--	-78	-33	--

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

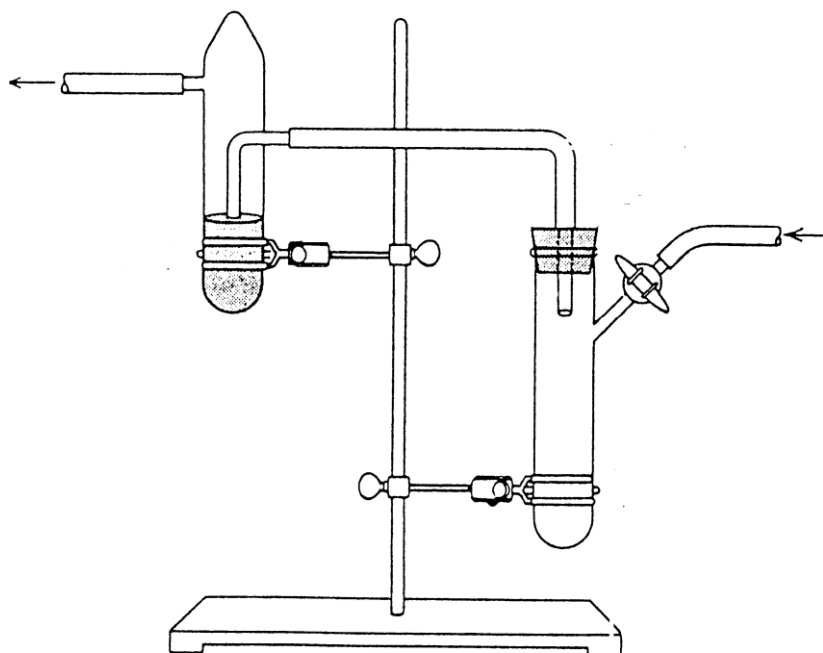
Σημείωση: Όλες οι αντιδράσεις που απαιτούν υγρή αμμωνία πρέπει να πραγματοποιούνται σε απαγωγό εστία.

Στερεώστε με προσοχή ένα δοκιμαστικό σωλήνα που φέρει πλευρικό στόμιο σε ένα ορθοστάτη. Προσθέστε 2-3 κρυστάλλους Fe(NO₃)₃·9H₂O (ο οποίος δρα σαν καταλύτης) στο δοκιμαστικό σωλήνα και συνδέστε το πλευρικό στόμιο με μια πηγή αερίου αζώτου. Συνδέστε το σωλήνα με ένα mercury bubbler όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Ο mercury bubbler λειτουργεί σαν έξοδος για τους ατμούς της αμμωνίας, και επιπλέον εμποδίζει τον αέρα να μπει στο σύστημα, όταν όλη η αμμωνία έχει εξαερωθεί.

Στη συνέχεια ξεπλύνετε το δοκιμαστικό σωλήνα με ξηρό αέριο άζωτο για 15min. Κλείστε το πλευρικό άνοιγμα, αποσυνδέστε το σύστημα από την πηγή του αζώτου, και συνδέστε το με την πηγή της αμμωνίας χρησιμοποιώντας λάστιχο (rubbertubing). Ανοίξτε ξανά το πλευρικό άνοιγμα του σωλήνα. Με

προσοχή ανοίξτε τη βαλβίδα του δοχείου της αμμωνίας έτσι ώστε με αργό ρυθμό το αέριο καταλαμβάνει το χώρο του σωλήνα. Βεβαιωθείτε ότι η αμμωνία μπορεί να περάσει ελεύθερα από το mercurybubblor. Αφού ξεπλύνετε το σωλήνα με αμμωνία για μερικά λεπτά, ψύξτε τον σε λουτρό 2-προπανόλης-ξηρού πάγου, θερμοκρασίας -78°C και συλλέξτε στο σωλήνα 6-10ml υγρής αμμωνίας.

Κλείστε τη βαλβίδα του δοχείου της αμμωνίας, κλείστε το πλευρικό άνοιγμα του σωλήνα και αποσυνδέστε το δοχείο της αμμωνίας. Αμέσως μετά συνδέστε το σύστημα με την παροχή αζώτου. Στο σημείο αυτό μια μικρή ποσότητα υγρής αμμωνίας θα εξαερωθεί και θα διαφύγει διαμέσου του mercurybubblor, κάτι που είναι αναμενόμενο. Τοποθετήστε ένα μικρό κομμάτι μεταλλικού νατρίου (μεγέθουςμπιζελιού) το οποίο βρίσκεται μέσα σε κηροζίνη πάνω σε ένα κρυσταλλωτήριο. Κόψτε το νάτριο σε μικρά κομμάτια, διατηρώντας τα πάντα μέσα στην κηροζίνη. Για την επιτυχία αυτού του πειράματος είναι αναγκαίο το νάτριο να έχει κοπεί πολύ πρόσφατα.



Σημείωση: Μην αφήνετε το νάτριο εκτεθειμένο στην ατμόσφαιρα για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Αντιδρά με τοναέρα σχηματίζοντας οξειδίο του νατρίου.

Ανοίξτε το πλευρικό άνοιγμα του σωλήνα και επιτρέψτε ξανά τη ροή του αζώτου διαμέσου του συστήματος. Με βαλβίδα, μεταφέρετε περίπου 300mg νατρίου (ζυγισμένα όχι κατά ανάγκη σε ζυγό ακριβείας) στο δοκιμαστικό σωλήνα αποσυνδέοντας στιγμιαία το σύστημα από το mercurybubblor. Το διάλυμα οφείλει να γίνει βαθύ μπλε κατά την προσθήκη του νατρίου. Μετά από 30min περίπου, το χαρακτηριστικό μπλε χρώμα του διαλύματος οφείλει να εξαφανιστεί καθώς σχηματίζεται το αμίδιο του νατρίου.

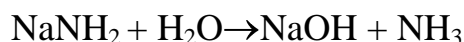
Απομόνωση του προϊόντος

Απομακρύνετε το λουτρό των -78°C και διαβιβάστε σιγά-σιγά αέριο άζωτο πάνω από το διάλυμα για την απομάκρυνση όλης της αμμωνίας καθώς το σύστημα θερμαίνεται για την απομάκρυνση όλης της αμμωνίας καθώς το σύστημα θερμαίνεται στην θερμοκρασία του περιβάλλοντος. **Είναι πολύ σημαντικό να μην εισέλθει αέρας στο δοχείο** διαφορετικά το αμίδιο του νατρίου μπορεί να οξειδωθεί μερικώς.

Σημείωση: Το οξειδωμένο προϊόν είναι εκρηκτικό και εκρήγνυται με τριβή ή έκθεση σε ζέστη. Το οξειδωμένο αυτό προϊόν είναι κίτρινο ή καστανό.

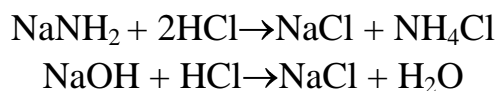
Καθορισμός της καθαρότητας του προϊόντος.

Η καθαρότητα του προϊόντος μπορεί να εξετασθεί με προσθήκη περίσσειας τιτλοδοτημένου διαλύματος HCl 0.01M σε γνωστό βάρος προϊόντος, και στη συνέχεια με ογκομέτρηση του εναπομείναντος HCl με πρότυπο NaOH 0.01M χρησιμοποιώντας για δείκτη φαινολοφθαλείνη. Η πιο σημαντική πρόσμειξη στο προϊόν είναι NaOH , που σχηματίζεται εξ αιτίας της αντίδρασης του αμιδίου του νατρίου με την υγρασία.

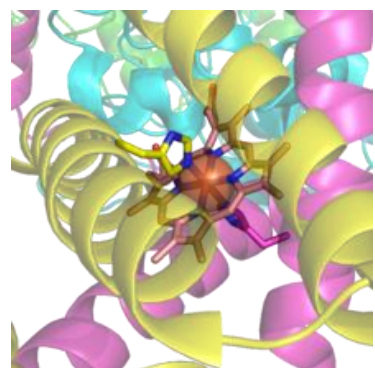


Σημείωση: Κάθε mmol του αμιδίου του νατρίου καταναλώνει 2mmol του οξέος HCl και κάθε mmol του NaOH αντιδρά με 1mmol του οξέος.

Οι αντιδράσεις είναι:



Σύνθεση μακροκυκλικού δακτυλίου (τεχνητή αίμη) και μετάλλωση

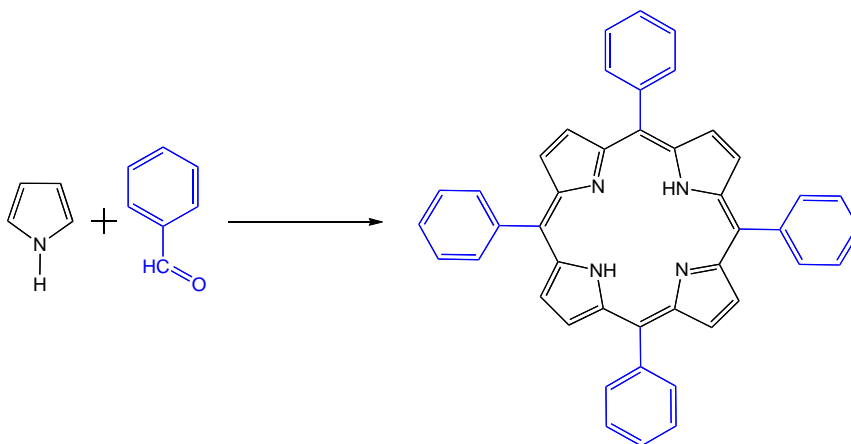


πείραμα 9

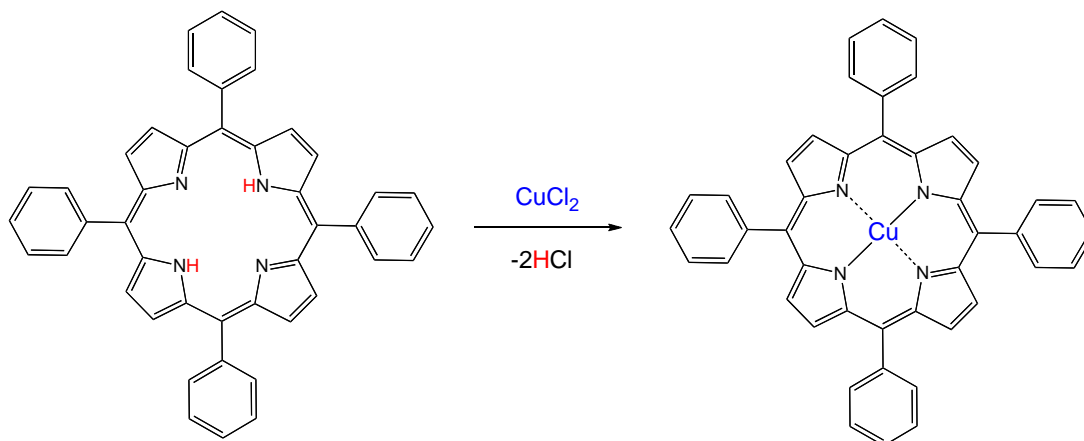
Σύνθεση μακροκυκλικού δακτυλίου (τεχνητή αίμη) και αντίδραση μετάλλωσης

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Σκοπός του πειράματος αυτού είναι η παρασκευή του 5,10,15,20-τετρα-φαινυλοπορφυρινικού δακτυλίου, TPPH₂,



ο οποίος στη συνέχεια θα χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή της μεταλλοπορφυρίνης Cu(TPP).



Οι μεταλλοπορφυρίνες είναι ενώσεις μεταξύ μεταλλοϊόντων και πορφυρινικών υποκαταστατών και αποτελούν πιθανώς την πιο σπουδαία κατηγορία ενώσεων που περιέχουν μέταλλα σε βιολογικά συστήματα. Οι πορφυρινικοί υποκαταστάτες είναι μακροκυκλικά τετραπυρολικά συστήματα με συζυγείς διπλούς δεσμούς και διάφορους περιφερειακούς υποκαταστάτες. Ιδιαίτερα σημαντική είναι η ικανότητα πρόσληψης – απόδοσης ηλεκτρονικού νέφους που παρουσιάζουν. Οι πορφυρίνες μπορούν να δεχτούν δυο ιόντα υδρογόνου και να σχηματίσουν διπρωτικά οξέα με φορτίο +2, ή να δώσουν δυο πρωτόνια και να γίνουν ανιόντα με φορτίο -2. Οι πορφυρίνες με φορτίο -2 συναρμόζονται μέσω των πυρρολικών αζώτων με μεταλλοϊόντα και σχηματίζουν μεταλλοπορφυρινικά σύμπλοκα. Γενικά τα μεταλλοπορφυρινικά σύμπλοκα λαμβάνουν μέρος σε πολλές αντιδράσεις των ζωικών και φυτικών οργανισμών. Αρχικά έγιναν γνωστές αντιδράσεις μετάλλωσης πορφυρινικών δακτυλίων με Fe, Co, Mn, Cu, Zn, Ni, Sn και Mg. Σήμερα η σύνθεση των μεταλλοπορφυρινών έχει εξελιχθεί τόσο, ώστε όλα σχεδόν τα μέταλλα και ορισμένα μεταλλοειδή έχουν εισαχθεί στον πορφυρινικό δακτύλιο. Η μελέτη των μεταλλοπορφυρινών έδειξε ότι οι χημικές και φυσικές ιδιότητες εξαρτώνται από τη φύση του πορφυρινικού δακτυλίου (ηλεκτρονικά φαινόμενα και στερεοχημεία), που έμμεσα επηρεάζει το μεταλλικό κέντρο. Επιπλέον η εισαγωγή ενός ή περισσότερων αζονικών ligands στη σφαίρα συναρμογής του κεντρικού μεταλλικού ιόντος, προσδίδει στο σύμπλοκο δραστηριότητα που οφείλεται στη δυνατότητα αντίδρασης του δεσμού μετάλλου- ligand.

Εκτός από το συνθετικό ενδιαφέρον, τα παράγωγα των μεταλλοπορφυρινών λόγω των παραπάνω ιδιοτήτων τους, αποτελούν μοντέλα για την προσέγγιση και κατανόηση των βιολογικών διεργασιών, αλλά βρίσκουν εφαρμογές και σε άλλους τομείς όπως η κατάλυση και η σύνθεση πορφυρινικών πολυμερών.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Υποδείξεις γιατηνασφάλειαστοεργαστήριο

Πυρόλιο (CAS No 109-97-7): Εύφλεκτο υγρό. Η ένωση αυτή θεωρείται επικίνδυνη όταν εισπνέεται, τοξική σε περίπτωση κατάποσης και προκαλεί σοβαρούς ερεθισμούς ή βλάβες στα μάτια. ORL-MUS LD50: 137mg/Kg

Βενζαλδεύδη (CAS No 100-52-7): Η ένωση αυτή θεωρείται επικίνδυνη σε περίπτωση κατάποσης. Η παρατεταμένη ή επαναλαμβανόμενη έκθεση του δέρματος προκαλεί απολίπανση και δερματίτιδα. ORL-RAT LD50: 1250mg/Kg

Προπιονικός ανυδρίτης (CAS No 123-62-6): Η ένωση αυτή θεωρείται επικίνδυνη σε περίπτωση κατάποσης. Προκαλεί εγκαύματα στο δέρμα. Δακρυγόνο αντιδραστήριο, το οποίο μπορεί να προκαλέσει εγκαύματα στα μάτια. ORL-MUS LD50: 2360mg/Kg

Προπιονικό οξύ (CAS No 79-09-4): Η ένωση αυτή προκαλεί εγκαύματα στο δέρμα. Εισπνοή της ένωσης αυτής μπορεί να προκαλέσει δύσπνοια σαν βρογχολίτιδα. ORL -RAT LD50: 2600mg/Kg

Διαιθυλαιθέρας (CAS No 60-29-7): Ο διαιθυλαιθέρας είναι υπερβολικά εύφλεκτος. Έκθεση σε υγρασία έχει την τάση να σχηματίζει υπεροξειδία, τα οποία μπορεί να είναι εκρηκτικά. Ο διαλύτης είναι ένα δραστικό ναρκωτικό. ORL-MAN LDLo: 260mg/Kg ORL-RAT LD50: 1215mg/Kg

Πυριδίνη (CAS No 110-86-1): Η πυριδίνη θεωρείται επικίνδυνη σε περίπτωση κατάποσης, εισπνοής ή απορρόφησης από το δέρμα. Η οσμή της είναι επιζήμια και αποτελεί γενικό αναισθητικό. ORL-RAT LD50: 891mg/Kg. Χρησιμοποιείται μόνο στον **απαγωγό**. **Ξεπλύνετε όλα τα σκεύη που ήρθαν σε επαφή με την πυριδίνη στον απαγωγό με HCl και εν συνεχεία με ακετόνη.**

Ανυδρος χλωριούχος χαλκός (CAS No 7447-39-4): Η ένωση αυτή θεωρείται επικίνδυνη σε περίπτωση κατάποσης. Ερεθίζει τα μάτια, το αναπνευστικό σύστημα και το δέρμα. Πολύ τοξικό για τους υδρόβιους οργανισμούς. Μπορεί να προκαλέσει μακροχρόνιες δυσμενείς επιπτώσεις στο υδάτινο περιβάλλον. ORL-MUS LD50: 584mg/Kg

Τετραυδροφουράνιο THF (CAS No 109-99-9): Πολύ εύφλεκτο υγρό. Έκθεση στον αέρα το THF σχηματίζει υπεροξειδία τα οποία μπορούν να προκαλέσουν έκρηξη όταν έρθουν σε επαφή με ισχυρές βάσεις. Ερεθίζει τα μάτια και το αναπνευστικό σύστημα. ORL-RAT LD50: 1650mg/Kg

Εξάνιο (CAS No 110-54-3): Πολύ εύφλεκτο υγρό. Ερεθίζει τα μάτια. Παρατεταμένη εισπνοή μπορεί να επιφέρει σοβαρές βλάβες στην υγεία. Πιθανός κίνδυνος για εξασθένηση της γονιμότητας. Απλή εισπνοή μπορεί να επιφέρει υπνηλία ή ζάλη. Σε περίπτωση κατάποσης μπορεί να προκαλέσει βλάβες στους πνεύμονες. Τοξικό για τους υδρόβιους οργανισμούς. Μπορεί να προκαλέσει μακροχρόνιες δυσμενείς επιπτώσεις στο υδάτινο περιβάλλον. ORL-MUS LD50: 25.000mg/Kg

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Μέρος Α: Σύνθεση της πορφυρίνης TPPH₂

Τοποθετείστε 2,8ml(40mmol)πυρολλίου, 4ml(39mmol) βενζαλδεύδης, σε σφαιρική εσφυρισμένη φιάλη των 500ml. Προσθέστε 100ml προπιονικό οξύ και 8ml ανυδρίτη του προπιονικού οξέος, τοποθετήστε μαγνήτη ανάδευσης και εφαρμόστε κάθετο ψυκτήρα. Θερμάνετε μέχρι βρασμού τη φιάλη, χρησιμοποιώντας μπάνιο λαδιού, υπό ανάδευση για περίπου 1 ώρα και 30 λεπτά. Το διάλυμα αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ακολουθεί διήθηση χρησιμοποιώντας χωνί με πορώδες. Το ίζημα, που έχει βιολετί χρώμα, πλένεται σταδιακά με 150ml H₂O και τελικά με 20ml αιθέρα.

(Απόδοση 15-20%)

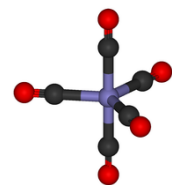
Παρασκευάστε διάλυμα TPPH₂σε διχλωρομεθάνιο και πάρτε φάσμα UV-Vis

Μέρος Β: Σύνθεση του συμπλόκου Cu(TPP)

Σε σφαιρική εσφυρισμένη φιάλη των 500ml τοποθετείστε 200mg TPPH₂, 100ml THF, 0,4ml py (πυριδίνη) και 500mg άνυδρου CuCl₂ (Η πυριδίνη δρα σαν βάση απομακρύνοντας τα πρωτόνια του πορφυρινικού δακτυλίου). Στη φιάλη αντίδρασης εφαρμόστε κάθετο ψυκτήρα, και τοποθετήστε την σε υδρόλουτρο. Το μίγμα αφήνεται σε ήπιο βρασμό (50°C) για 1 ώρα, εν συνεχεία αφαιρείται ο ψυκτήρας και συμπυκνώνεται στο 1/3 του όγκου του. Προσθέστε 3/πλασιο όγκο εξανίου και απομονώστε το σχηματιζόμενο ίζημα με διήθηση χρησιμοποιώντας χωνί με πορώδες. Το ίζημα πλένεται με εξάνιο.

Παρασκευάστε διάλυμα Cu(TPP) σε διχλωρομεθάνιο και πάρτε φάσμα UV-Vis. Συγκρίνετε το φάσμα της μεταλλωμένης πορφυρίνης με το αντίστοιχο της ελεύθερης.

Σύνθεση μεταλλοκαρβονυλίων



πείραμα 10

Σύνθεση μεταλλοκαρβονυλίων

A. Παρασκευή του trans-χλωροκαρβονυλο δις-τριφαινυλοφωσφίνη ροδίου(I)

B. Παρασκευή του mer-καρβονυλο τριχλωρο δις-τριφαινυλοφωσφίνη ροδίου(III)

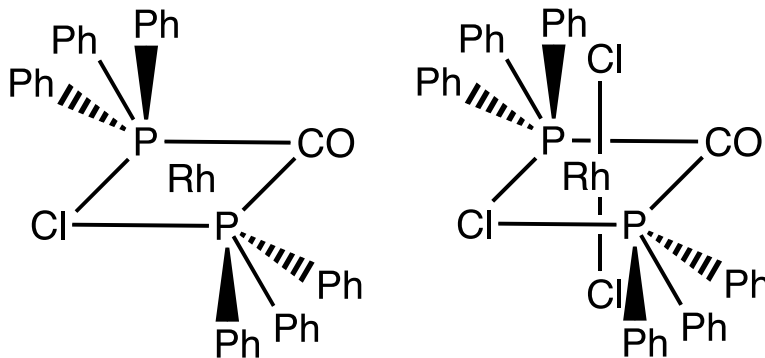
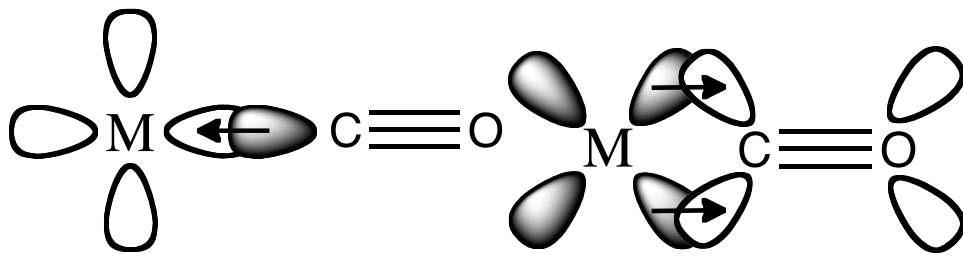
ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Οι ενώσεις στις οποίες ένα άτομο μετάλλου ενώνεται άμεσα με έναν άνθρακα είναι γνωστές σαν οργανομεταλλικές ενώσεις. Οι οργανομεταλλικές ενώσεις χρησιμοποιούνται σε μεγάλο βαθμό στην οργανική σύνθεση και στη βιομηχανική χημεία. Τα μέταλλα στις οργανομεταλλικές ενώσεις βρίσκονται γενικά σε χαμηλές οξειδωτικές βαθμίδες και έχουν σαν πιο κοινούς υποκαταστάτες άνθρακα, το CO (που λέγεται καρβονυλικός υποκαταστάτης), αλκένια, το $C_5H_5^-$ (ανιόν του κυκλοπενταδιενυλίου, συντομευμένο σαν c_p^-) και το C_6H_6 (βενζόλιο). Ο π δεσμός των ολεφινών σε αυτές τις ενώσεις περιγράφηκε πρώτα από τον M. J. S. Dewar σαν αποτέλεσμα δυο παραδοχών.

1. Τα ηλεκτρόνια παρέχονται από το γεμάτο π τροχιακό της ολεφίνης σε ένα κενό σ τροχιακό του μετάλλου.
2. Τα ηλεκτρόνια «επαναχρησιμοποιούνται» από τα γεμάτα d τροχιακά του μετάλλου στα κενά π^* τροχιακά της ολεφίνης.

Αυτή η «πάρε-δώσε» διευθέτηση είναι ένας συνεργητικός δεσμός. Η δέσμευση της ομάδας του CO είναι όμοια επίσης συνεργητική. Ο καρβονυλικός υποκαταστάτης παρέχει το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων που εντοπίζεται στον άνθρακα σε ένα κενό σ τροχιακό του μετάλλου, και το μέταλλο «επιστρέφει» τα ηλεκτρόνια από το γεμάτο του π τροχιακό στο κενό π^* τροχιακό του καρβονυλίου

όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Η παροχή των ηλεκτρονίων από το μέταλλο στα π^* τροχιακά του καρβονυλίου έχει δραστική επίδραση στη συχνότητα IR της δόνησης του τάσης του CO. Στο ελεύθερο CO αυτή εμφανίζεται στα 2143cm^{-1} . Καθώς το μέταλλο παρέχει ηλεκτρονιακή πυκνότητα στο π^* τροχιακό, η τάξη δεσμού του καρβονυλίου θα μειωθεί (ένα αντιδεσμικό τροχιακό πληρώνεται), και η IR δόνηση θα εμφανιστεί πιο κοντά προς ένα C=O δεσμό στα 1700cm^{-1} . Η φασματοσκοπία υπερύθρου είναι ως εκ τούτου ένας ευαίσθητος δείκτης της φύσης του δεσμού στα μεταλλοκαρβονύλια.

Τα μεταλλοκαρβονύλια παρασκευάζονται πολύ συχνά από άμεση αντίδραση ενός μετάλλου με αέριο μονοξείδιο του άνθρακα. Αυτή η αντίδραση είναι απόλυτα επικίνδυνη μιας και το CO θα δεσμευτεί μη αντιστρεπτά με την αιμογλοβίνη και είναι ως εκ τούτου πάρα πολύ τοξικό. Σε αυτήν την αντίδραση το CO δημιουργείται insitu (μέσα στο σύστημα αντίδρασης) χρησιμοποιώντας το πολύ ασφαλέστερο αντιδραστήριο DMF σαν πηγή της ομάδας CO. Σε αυτά τα πειράματα παρασκευάζεται, ένα επίπεδο τετραγωνικό σύμπλοκο τριφαινυλοφωσφίνης, με αντίδραση ένυδρου χλωριούχου ροδίου(III) με τριφαινυλοφωσφίνη και DMF. (Η παρακάτω αντίδραση δεν είναι ισοσταθμισμένη)



Προσθήκη χλωρίου στο παραπάνω επίπεδο τετραγωνικό σύμπλοκο οδηγεί σε μια εξα-ενταγμένη ένωση του ροδίου(III), στο *mer*-καρβονυλτριχλωροδισ (τριφαινυλοφωσφίνη) ρόδιο(III) όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Υποδείξεις γιατηνασφάλειαστοεργαστήριο

Ένυδρο χλωριούχου ρόδιο(III) (CASNo 20765-98-4): Αυτή η ένωση είναι επικίνδυνη σε περίπτωση κατάποσης, εισπνοής ή και προσρόφησης μέσω του δέρματος. ORL-RATLD50: 1302mg/Kg. Προκαλεί πιθανώς μεταλλάξεις, αν και τίποτα δεν έχει οριστικά εξακριβωθεί.

Τριφαινυλοφωσφίνη (CASNo 603-35-0): Αυτή η ένωση είναι ένα ήπιο δακρυγόνο, αλλά μια και έχει χαμηλή τάση ατμών, ο χειρισμός μικρών ποσοτήτων δεν προκαλεί πρόβλημα. Αυτή η ένωση μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό στο δέρμα. ORL-RATLD50: 700mg/Kg.

N-N-Διμεθυλοφορμαμίδιο (CASNo 68-12-2): Αυτή η ένωση είναι επικίνδυνη σε περίπτωση κατάποσης, εισπνοής ή προσρόφησης μέσω του δέρματος. Οι ατμοί ερεθίζουν τα μάτια και τις βλεννογόνους μεμβράνες. Το DMF αντιδρά πολύ έντονα με τον τετραχλωράνθρακα. ORL-RATLD50: 2800mg/Kg.

Χλωροφόρμιο (CASNo 67-66-3): Αυτή η ένωση είναι ναρκωτικό. (Σας βγάζει «νοκάουτ») Αποφύγετε να αναπνεύσετε τους ατμούς. Αποφύγετε επαφή με το δέρμα. Κατατάσσεται στα καρκινογόνα αντιδραστήρια. ORL-RATLD50: 908mg/Kg. Χρησιμοποιήστε το μόνο κάτω από τον **απαγωγό**.

Τετραχλωράνθρακας (CASNo 56-23-5): Αυτή η ένωση κατατάσσεται στα καρκινογόνα αντιδραστήρια. Αποφύγετε να αναπνεύσετε τους ατμούς. Αποφύγετε επαφή με το δέρμα. ORL-RATLD50: 2350mg/Kg. Χρησιμοποιήστε το μόνο κάτω από τον **απαγωγό**.

Αιθανόλη (CASNo 67-66-3): Η αιθανόλη μπορεί να είναι θανατηφόρα σε περίπτωση κατάποσης, εισπνοής ή απορρόφησης μέσω δέρματος σε μεγάλες ποσότητες. Φαίνεται να έχει επιπτώσεις στη γονιμότητα και στην ανάπτυξη του εμβρύου. ORL-RATLD50: 7060mg/Kg. ORL-HMNLDLo: 1400mg/Kg. Οι ατμοί μπορούν να «ταξιδέψουν» σημαντικές αποστάσεις αποτελώντας σημαντικές πηγές ανάφλεξης.

Διαιθυλαιθέρας (CASNo 60-29-7): Ο διαιθυλαιθέρας είναι ένας υπερβολικά εύφλεκτος διαλύτης. Οι ατμοί «έρπουν» και μπορούν να «ταξιδέψουν» σημαντικές αποστάσεις αποτελώντας σημαντικές πηγές ανάφλεξης. Με έκθεση σε υγρασία έχει την τάση να σχηματίζει υπεροξειδία, τα οποία μπορεί να είναι εκρηκτικά. Ο διαλύτης είναι ένα δραστικό ναρκωτικό. . ORL-RATLD50: 1215mg/Kg. ORL-MANLDLo: 260mg/Kg.

Υπερμαγγανικό Κάλιο (CASNo 7722-64-7): Η ένωση αυτή είναι ισχυρότατο οξειδωτικό υλικό και οι χειρισμοί απαιτούν προσοχή. Είναι επιβλαβής στην κατάποση εισπνοή ή αν απορροφηθεί από το δέρμα. Είναι ισχυρά καταστροφικό στο δέρμα ORL-RATLD50: 1090mg/Kg. ORL-HMNLDLo: 143mg/Kg.

HCl (CASNo 7647-01-0): Το υδροχλωρικό οξύ διατίθεται σε διάλυμα συνήθως 37%. MB = 36,36 και πυκνότητα 1,20. Η συγκέντρωση είναι περίπου 12M. Το οξύ είναι υπερβολικά διαβρωτικό και τοξικό.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Τμήμα Α. Σύνθεση του trans-χλωροκαρβονυλιδις (τριφαινυλοφωσφίνη) ροδίου(I)

Σε μια 100ml σφαιρική εσφυρισμένη φιάλη που φέρει μαγνητάκι ανάδευσης τοποθετήστε 6 ml DMF και μετά 75mg ένυδρο χλωριούχου ρόδιο(III). Προσαρμόστε έναν ψυκτήρα στη φιάλη, τοποθετήστε τη συσκευή σε αμμόλουτρο και θερμάνετε υπό ανάδευση με τη βοήθεια θερμαινόμενου μαγνητικού αναδευτήρα. Το διάλυμα θα πρέπει να θερμανθεί με αναρροή (reflux) μέχρις ότου το χρώμα αλλάξει από σκούρο καφέ σε κίτρινο του λεμονιού (~20 λεπτά).

Ψύξτε το διάλυμα σε θερμοκρασία δωματίου. Απομακρύνετε κάθε στερεό που μπορεί να υπάρχει με διήθηση υπό κενό. Μεταφέρετε το διάλυμα στο χωνί χρησιμοποιώντας μια πιπέτα Pasteur. Πλύνετε το χωνί με μερικές σταγόνες DMF για να βεβαιωθείτε ότι καθόλου καρβονύλιο του ροδίου(I) δεν έμεινε κολλημένο εκεί. Επιστρέψτε το υγρό στη φιάλη αντίδρασης χρησιμοποιώντας μια πιπέτα Pasteur.

Τοποθετείστε το δοχείο της αντίδρασης στον **ΑΠΑΓΩΓΟ**. Σε μικρές ποσότητες και προσεκτικά προσθέστε 300 mg τριφαινυλοφωσφίνης στο διάλυμα, μέχρις ότου δεν παρατηρείται καμιά διαφυγή αερίου.

ΠΡΟΣΟΧΗ: Το αέριο το οποίο ελευθερώνεται είναι μονοξειδίο του άνθρακα που είναι πολύ τοξικό.

Με το τέλος της προσθήκης θα πρέπει να καταβυθιστούν κίτρινοι λαμπεροί κρύσταλλοι του προϊόντος.

Απομόνωση του προϊόντος

Για να ολοκληρωθεί η καταβύθιση προσθέστε μερικές σταγόνες απόλυτης αιθανόλης και ψύξτε το διάλυμα σε παγόλουτρο με αλάτι για 30 λεπτά. Δηθήστε υπό κενό τους κρυστάλλους και πλύνετε τους με 1,5 ml απόλυτη αιθανόλη και την ίδια ποσότητα αιθέρα. Ξηράνετε τους κρυστάλλους πάνω σε κεραμικό πλακίδιο και προσδιορίστε την επί τοις εκατό απόδοση.

Χαρακτηρισμός του προϊόντος

Παρασκευάστε ένα δισκίο KBr του προϊόντος και πάρτε ένα φάσμα IR. Προσδιορίστε τη συχνότητα δόνησης της ταινίας CO.

Τμήμα Β. Σύνθεση του mer-καρβονυλτριχλωροδισ (τριφαινυλοφωσφίνη) ροδίου(III)

ΠΡΟΣΟΧΗ: Η παρακάτω αντίδραση πρέπει να γίνει στον απαγωγό και να εργαστείτε ανά ομάδες.

Σε μια κωνική φιάλη των 50ml που φέρει μαγνήτη ανάδευσης τοποθετείτε 75mgRh(CO)Cl(PPh₃)₂ και 4,5ml χλωροφόρμιο, χρησιμοποιώντας πιπέτα αυτόματης μεταφοράς. Όταν το στερεό διαλυθεί τελείως, ώστε να σχηματιστεί ένα κίτρινο διάλυμα, προσθέστε 3mlCCl₄ που έχει κορεσθεί με χλώριο (χρησιμοποιώντας πιπέτα αυτόματης μεταφοράς). Το διάλυμα θα γίνει αμέσως κόκκινο-καφέ.

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Το διάλυμα Cl₂-CCl₄ μπορεί εύκολα να παρασκευαστεί με διαβίβαση αερίου Cl₂ μέσα από CCl₄ για 30 δευτερόλεπτα. Το χλώριο μπορεί να παρθεί είτε κατευθείαν από μια φιάλη είτε να παραχθεί σε μια δίλιμη φιάλη που περιέχει KMnO₄. Προσθέστε στάγδην στο στερεό KMnO₄ πυκνό HCl, σχηματίζοντας αέριο χλώριο, το οποίο θα διαβιβάσετε μέσω της δεύτερης εξόδου της δίλιμης φιάλης στον CCl₄. (Είναι προφανές ότι η όλη διαδικασία διεξάγεται σε απαγωγό)

Αφήστε το μίγμα να μείνει σε ηρεμία 10 λεπτά, οπότε αρχίζει η καταβύθιση του προϊόντος. Προσαρμόστε τη φιάλη σας σε περιστροφικό εξατμιστήρα και διώξτε όλο το διαλύτη στον **ΑΠΑΓΩΓΟ**. Το μίγμα CCl₄ – χλωροφόρμιου που εξατμίζεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα θα πρέπει να συλεχθεί από τον υπεύθυνο του εργαστηρίου.

Απομόνωση του προϊόντος

Διασπείρετε το στερεό σε 3ml αιθανόλης, διηθήστε υπό κενό το μίγμα που προκύπτει και πλύνετε τη στερεή μάζα πάνω στον ηθμό με 1,5ml αιθανόλη και την ίδια ποσότητα αιθέρα. Ξηράνετε τους κρυστάλλους πάνω σε κεραμικό πλακίδιο και προσδιορίστε την επί τοις εκατό απόδοση.

Χαρακτηρισμός του προϊόντος

Παρασκευάστε ένα δισκίο KBr του προϊόντος και πάρτε ένα φάσμα IR. Προσδιορίστε τη συχνότητα δόνησης της ταινίας CO. Συγκρίνετε τη συχνότητα δόνησης του CO με αυτή του προηγούμενου προϊόντος. Εξηγήστε γιατί η συχνότητα δόνησης του CO είναι υψηλότερη στο Rh(CO)Cl₃(PPh₃)₂ απ' ό τι στο Rh(CO)Cl(PPh₃)₂ (Υπόδειξη: Μελετήστε τις οξειδωτικές καταστάσεις του Rh και την ικανότητα του μετάλλου να επανααπορροφά ηλεκτρόνια στην καρβονυλική ομάδα)