



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ Ι

Ιωάννινα 2013



***ΟΔΗΓΟΣ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ ΚΑΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ
ΓΙΑ ΤΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ***



Ο Οδηγός αυτός περιλαμβάνει βασικές πρόνοιες της ισχύουσας νομοθεσίας για την ασφάλεια και τη λειτουργία του εργαστηρίου της Ανόργανης Χημείας. Η χρήση του Οδηγού θα συμβάλει στη βελτίωση του περιβάλλοντος εργασίας στα εργαστήρια χημείας και θα μειώσει τις πιθανότητες πρόκλησης ατυχήματος ή βλάβης στον εργαζόμενο-φοιτητή.

1. Γενικοί Κανόνες Ασφάλειας

1. Μέσα στον εργαστηριακό χώρο βρίσκονται **μόνον** όσοι έχουν άμεση σχέση με τις διεξαγόμενες εργαστηριακές δραστηριότητες. **Όλοι** πρέπει να γνωρίζουν τον χώρο του Εργαστηρίου, τους κανόνες που το διέπουν και τις δραστηριότητες (πειράματα) που διεξάγονται.
 2. Ο πάγκος εργασίας και τα σκεύη / όργανα που χρησιμοποιούνται πρέπει να διατηρούνται καθαρά και τακτοποιημένα, τόσο για λόγους ασφάλειας όσο και για την ακρίβεια των πειραματικών δεδομένων.
 3. Περιττά προσωπικά αντικείμενα (ρουχισμός, τσάντες, κ.λπ.) που αφενός περιορίζουν την ελευθερία κινήσεων και αφ' ετέρου μπορούν να υποστούν ζημιές, δεν επιτρέπονται εντός των εργαστηρίων.
 4. Απαγορεύεται αυστηρά η παρουσία και/ή κατανάλωση κάθε είδους (στερεάς ή υγρής) τροφής, καθώς επίσης το κάπνισμα στους χώρους των εργαστηρίων. Πριν την αποχώρηση από το εργαστήριο είναι υποχρεωτικό το πλύσιμο των χεριών.
 5. Κάθε εργαζόμενος στο εργαστήριο είναι υποχρεωμένος για όλο το χρονικό διάστημα που βρίσκεται εντός του χώρου του εργαστηρίου να φορά εργαστηριακή ποδιά (100% βαμβάκι) και προστατευτικά γυαλιά.
 6. Η χρήση κατάλληλων γαντιών, ανάλογα με τη φύση των ουσιών, είναι υποχρεωτική οποτεδήποτε χρησιμοποιούνται καυστικές ή διαβρωτικές ουσίες.
 7. Εντός του εργαστηρίου απαγορεύονται υποδήματα που είναι ανοικτά μπροστά. Τα μακριά μαλλιά είναι πηγή αρκετών κινδύνων και θα πρέπει να είναι μαζεμένα γιατί μπορούν εύκολα να πάρουν φωτιά ή να έρθουν σε επαφή με χημικές ουσίες, ή να παγιδευτούν σε περιστρεφόμενα μέρη μηχανημάτων.
 8. Οι διάδρομοι προς τις εξόδους του εργαστηρίου πρέπει να διατηρούνται ελεύθεροι.
 9. Το πάτωμα του εργαστηρίου πρέπει να διατηρείται καθαρό και στεγνό. Εάν χυθεί στο πάτωμα ποσότητα χημικής ουσίας, πρέπει να ενημερωθεί αμέσως ο υπεύθυνος του εργαστηρίου.
 10. Ο κάθε εργαζόμενος στο εργαστήριο πρέπει να γνωρίζει που βρίσκονται και πως χρησιμοποιούνται: το κουτί Πρώτων Βοηθειών, οι πυροσβεστήρες έκτακτης ανάγκης κτλ. Ο εξοπλισμός ασφάλειας πρέπει να διατηρείται σε καλή κατάσταση και να μην χρησιμοποιείται χωρίς λόγο.
 11. Να αποφεύγεται η εισπνοή αναθυμιάσεων. Κλειστά δοχεία που περιέχουν χημικές ουσίες πρέπει να ανοίγονται μέσα σε απαγωγό αερίων. Πειράματα που δημιουργούν αναθυμιάσεις πρέπει να διεξάγονται πάντοτε μέσα σε απαγωγό αερίων.
 12. Σε περίπτωση κινδύνου ή ατυχήματος επιβάλλεται η διατήρηση της ψυχραιμίας και η επίδειξη πνεύματος συνεργασίας και αλληλοβοήθειας. Θα πρέπει να ενημερωθεί αμέσως ο υπεύθυνος του εργαστηρίου, ενώ παράλληλα θα πρέπει να γίνεται προσπάθεια παροχής Πρώτων Βοηθειών από το προσωπικό του εργαστηρίου, το οποίο πρέπει να έχει τύχει ειδικής για το σκοπό αυτό εκπαίδευσης.
 13. Εάν προκληθεί φωτιά στο εργαστήριο απαιτείται ΜΕΓΑΛΗ προσοχή στον τρόπο κατάσβεσής της. Το νερό δεν ενδείκνυται στις περισσότερες περιπτώσεις!
 14. Σε περίπτωση φωτιάς από ηλεκτρικά αίτια (π.χ. βραχυκύκλωμα), να μην χρησιμοποιηθεί νερό για το σβήσιμό της, αλλά οι πυροσβεστήρες κατάλληλου τύπου που υπάρχουν στους χώρους του εργαστηρίου.
- Για τα διάφορα είδη φωτιάς υπάρχουν κατάλληλοι πυροσβεστήρες:
- (α) Νερό - Είναι κατάλληλο για στερεά υλικά, όπως ξύλο, χαρτί, ύφασμα, πλαστικό και **ακατάλληλο** για φωτιά από ηλεκτρικά αίτια και από εύφλεκτα υγρά.
- (β) CO₂ - Είναι κατάλληλο για μικρές φωτιές από λάδι ή άλλες εύφλεκτες ουσίες και για φωτιές από ηλεκτρικά αίτια. Είναι **ακατάλληλο** για φωτιές από καύση μετάλλων και στερεών υλικών.
- (γ) Στεγνή σκόνη - Είναι κατάλληλη για φωτιές από εύφλεκτες ουσίες, λάδι, ηλεκτρικά αίτια και για φωτιές στην επιφάνεια στερεών υλικών. Είναι **ακατάλληλη** για φωτιές σε μέταλλα και για φωτιές που έχουν ήδη εισχωρήσει σε στερεά υλικά.

2. Γενικοί Κανόνες λειτουργίας του Εργαστηρίου

2.1. Γενικές Υποχρεώσεις των φοιτητών για την ομαλή λειτουργία του Εργαστηρίου

Τα βασικά μέτρα και οι οδηγίες έχουν σκοπό την ασφαλή οργάνωση και λειτουργία του εργαστηρίου και την ασφαλή διεξαγωγή των πειραμάτων και αναφέρονται:

- στη συμπεριφορά των φοιτητών στο εργαστήριο.
- στο χειρισμό των γυάλινων οργάνων και συσκευών.
- στη χρήση των χημικών ουσιών.
- στη χρήση του εξοπλισμού.
- στην ασφάλεια και στην υγιεινή του χώρου.

Γενικές Υποχρεώσεις:

- ✓ Οι φοιτητές οφείλουν να γνωρίζουν τις εργαστηριακές θέσεις τους, τις οποίες χρεώνονται και είναι υπεύθυνοι για αυτές κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των εργαστηρίων του εξαμήνου.
- ✓ Θα πρέπει να αποφεύγονται οι άσκοπες μετακινήσεις των φοιτητών μέσα στο εργαστήριο. Δεν επιτρέπεται η απομάκρυνση των φοιτητών από το χώρο κατά τη διεξαγωγή του εργαστηρίου. Ζητείται η άδεια από το διδάσκοντα σε περίπτωση ανάγκης μετακίνησης από τον εργαστηριακό χώρο.
- ✓ Στους πάγκους εργασίας πρέπει να υπάρχουν μόνο τα απαραίτητα για την αντίστοιχη εργαστηριακή άσκηση όργανα, υλικά, χημικές ουσίες και βιβλία.
- ✓ Απαγορεύεται η μετακίνηση οργάνων, συσκευών, χημικών ουσιών κτλ. έξω από το εργαστήριο και η χρήση οργάνων εκτός των οδηγιών του Εργαστηριακού Οδηγού.
- ✓ Οι φοιτητές οφείλουν να παρακολουθούν τα Εργαστήρια ανελλιπώς. Περισσότερες της μίας απουσίας μπορεί να σημαίνει και απώλεια του μαθήματος για το τρέχον εξάμηνο.
- ✓ Είναι σημαντικό κάθε φοιτητής να είναι προετοιμασμένος για την άσκηση που επρόκειτο να διεξαχθεί. Κατά τη διάρκεια του εργαστηρίου οι φοιτητές θα εξετάζονται όσο αφορά στην κατανόηση της εργαστηριακής άσκησης.
- ✓ Οι φοιτητές οφείλουν να παραδίδουν κάθε φορά τις εργασίες και τις ασκήσεις που έχουν ανατεθεί από τον διδάσκοντα και για τις οποίες βαθμολογούνται.
- ✓ Στο τέλος κάθε εργαστηριακής άσκησης οι φοιτητές της κάθε ομάδας, πριν φύγουν από το εργαστήριο, ελέγχουν κατά τρόπο ώστε να εξασφαλιστεί ότι:
 - Ο πάγκος που εργάστηκαν είναι καθαρός και τακτοποιημένος.
 - Τα αντιδραστήρια, τα υλικά, τα εργαλεία, τα όργανα και οι συσκευές είναι στη θέση τους.
 - Οι πάσης φύσεως ηλεκτρικές συσκευές, θερμαντικές πλάκες, λύχνι υγραερίου και οινοπνεύματος είναι εκτός λειτουργίας.
 - Τα απορρίμματα έχουν απομακρυνθεί και τα δοχεία απορριμμάτων είναι άδεια και καθαρά.

3. Χρήση εργαστηριακών σκευών και οργάνων

1. Η τοποθέτηση των **ηλεκτρικών συσκευών** (θερμαντικές πλάκες, αναδευτήρες, κ.λπ.) πρέπει να γίνεται με τη δέουσα προσοχή. Πιο συγκεκριμένα πρέπει να δίδεται ιδιαίτερη προσοχή στα **καλώδια**, τα οποία θα πρέπει να βρίσκονται μακριά από την επιφάνεια εργασίας και να **μην έρχονται σε επαφή με πηγές θερμότητας**.
2. Εάν θα πρέπει να ασκηθεί δύναμη σε **γυάλινα σκεύη** (π.χ. για να προσαρμοστεί θερμόμετρο ή γυάλινος σωλήνας στην οπή λαστιχένιου πώματος), να χρησιμοποιηθεί χοντρό γάντι ή χοντρό πανί και να ασκείται πίεση προσεκτικά με αργές κυκλικές κινήσεις. Οι **τραυματισμοί από σπασμένο γυαλί είναι από τα πιο συνηθισμένα ατυχήματα** στα Εργαστήρια Χημείας.
3. Όλα τα γυάλινα σκεύη πρέπει να εξετάζονται προσεκτικά πριν χρησιμοποιηθούν όσον αφορά την καθαρότητά τους και την ύπαρξη ρωγμών. Ιδιαίτερα επικίνδυνα είναι τα **ραγίσματα σε γυάλινα σκεύη** όταν αυτά πρόκειται να χρησιμοποιηθούν σε συσκευές πολύ χαμηλής ή υψηλής πίεσης.

4. Στους φούρνους του εργαστηρίου τοποθετούνται για ξήρανση γυάλινα δοχεία, αφού προηγουμένως έχουν εκπλυθεί με αποσταγμένο νερό ή ακετόνη. Δεν πρέπει να τοποθετούνται στον φούρνο **κλειστά σκεύη** ή τα πλαστικά μέρη συσκευών ή πλαστικά καπάκια..
5. Εάν μια βρύση για τη χρήση μιας συσκευής απαιτείται όπως είναι για πολύ ώρα ανοικτή, οι σωλήνες σύνδεσης με τη συσκευή και η ροή του νερού θα πρέπει να ελέγχονται περιοδικά. Μετά το πέρας της εργασίας **όλες** οι βρύσες θα πρέπει να ελέγχονται για να διαπιστωθεί ότι είναι **κλειστές**.
6. **Χρήση οβίδων αερίων.** Ατυχήματα είναι δυνατό να προκληθούν και από κυλίνδρους αερίων. Ιδιαίτερη προσοχή επιβάλλεται στα εξής σημεία:
 - (α) Το κλειδί ανοίγματος του κυλίνδρου πρέπει είναι προσαρμοσμένο στον κύλινδρο για άμεση χρήση σε έκτακτες περιπτώσεις.
 - (β) Οι βαλβίδες πρέπει να ανοίγονται με αργό ρυθμό.
 - (γ) Οι φιάλες πρέπει να είναι αποθηκευμένες σε ασφαλείς χώρους, ακινητοποιημένες με κατάλληλο μάντα ή αλυσίδα πρόσδεσης και τοποθετημένες κατακόρυφα.
 - (δ) Πρέπει να υπάρχει ρυθμιστής πίεσης.
 - (ε) Να μην τοποθετείται ποτέ γράσο στη βαλβίδα ή στο ρυθμιστή για ευκολότερο βίδωμα. Το οξυγόνο σχηματίζει εκρηκτικές ενώσεις με πολλά λιπαντικά, όπως π.χ. με τη βαζελίνη.

4. Χρήση χημικών αντιδραστηρίων

4.1. Γενικοί κανόνες ασφαλούς χρήσης χημικών αντιδραστηρίων

- (α) Η εργασία με **επικίνδυνα αντιδραστήρια** (εύφλεκτα, τοξικά ή αντιδραστήρια που εκλύουν επικίνδυνες αναθυμιάσεις) γίνεται μόνο σε **απαγωγό**.
- (β) **Απαγορεύεται η χρήση σιφωνίων με το στόμα.** Η ορθή χρήση τους απαιτεί τη χρήση ελαστικών αναρροφητήρων (πούαρ).
- (γ) Πρέπει να χρησιμοποιούνται **μόνο** οι ποσότητες των αντιδραστηρίων **που απαιτούνται** από το πείραμα. Τυχόν περίσσεια **δεν επιστρέφεται** στο δοχείο του αντιδραστηρίου. Για την επεξεργασία των υπολειμμάτων απευθυνθείτε στον υπεύθυνο του Εργαστηρίου.
- (δ) Να αποφεύγεται η **έκθεση σε χημικές ουσίες** ή διαλύματα (ειδικά όσον αφορά τους οφθαλμούς αλλά και τους βλεννογόνους της στοματικής και ρινικής κοιλότητας).
- (ε) Απαγορεύεται η **θέρμανση** πτητικών και εύφλεκτων υγρών ή διαλυμάτων τους σε ανοικτά δοχεία ή με λύχνους Bunsen. Οι φιάλες των υγρών αυτών πρέπει να φυλάσσονται μακριά από εστίες φωτιάς ή θερμούς χώρους. Κατά την εκτέλεση πειραμάτων για τα οποία απαιτείται η χρήση φλόγας θα πρέπει προηγουμένως να απομακρυνθούν από το χώρο όλες οι εύφλεκτες ουσίες. Γενικά στο εργαστήριο **δεν πρέπει να υπάρχουν εκτεθειμένα περισσότερα από συνολικά τρία λίτρα εύφλεκτων διαλυτών**. Οι υπόλοιποι διαλύτες πρέπει να φυλάσσονται σε μεταλλικά πυρίμαχα ντουλάπια με κατάλληλη σήμανση.
- (στ) Όλες οι φιάλες ή τα δοχεία που περιέχουν αντιδραστήρια, περιλαμβανομένων και των δοχείων όπου γίνονται αντιδράσεις, πρέπει να φέρουν **ακριβή και ευανάγνωστη** σήμανση με πληροφορίες για το περιεχόμενο.

4.2. Σήμανση χημικών αντιδραστηρίων



Η **σήμανση** των χημικών ουσιών στοχεύει στην ενημέρωση των χρηστών σχετικά με τους κινδύνους από τα χημικά αντιδραστήρια και τον ασφαλή χειρισμό τους. Οι ετικέτες των χημικών ουσιών πρέπει να δείχνουν με ευκρίνεια:

- (α) το **όνομα του χημικού**,
- (β) το όνομα, την διεύθυνση και το τηλέφωνο του **παρασκευαστή** και του εισαγωγέα,
- (γ) το **σύμβολο επικινδυνότητας** της χημικής ουσίας
- (δ) τις φράσεις κινδύνου και προστασίας (R -, S -), και
- (ε) την ποσότητα που περιέχεται στο δοχείο.

Οι ετικέτες πρέπει να είναι γραμμένες και στην ελληνική. Συνήθως, μια ετικέτα μπορεί να περιέχει μέχρι τέσσερα ονόματα χημικών ουσιών, τα οποία είναι και τα πλέον επικίνδυνα, μέχρι δύο σύμβολα κινδύνου, μέχρι τέσσερις φράσεις κινδύνου και μέχρι τέσσερις φράσεις προστασίας. Γενικά, στις ετικέτες δεν εμφανίζονται χημικές ουσίες οι οποίες βρίσκονται σε ποσότητες μικρότερες του 0,1% κατά βάρος και δεν θεωρούνται πολύ τοξικές (T+) ή απλώς

τοξικές (T). Επίσης, δεν αναφέρονται χημικές ουσίες που είναι σε ποσότητες μικρότερες του 1% και δεν ταξινομούνται στις κατηγορίες επιβλαβών (Xn), διαβρωτικών (C) ή αυτών που προκαλούν ερεθισμό (Xi).

Παράδειγμα σήμανσης:

Xn		100 mL 1,1,1-Τριχλωροαιθάνιο C ₂ H ₃ Cl ₃ Περιέχει: 1,1,1-Τριχλωροαιθάνιο 97% 1,1,1,2-Τετραχλωροαιθάνιο 1.5% 1,1-Διχλωροαιθάνιο 1.0% R20, R59, S2, S24/25, S59
N		

Η πιο πάνω σήμανση σημαίνει: Το δοχείο περιέχει 100 mL χημικής ουσίας της οποίας η σύσταση είναι 97%**κατά βάρος** 1,1,1-τριχλωροαιθάνιο, 1,5% 1,1,1,2-τετραχλωροαιθάνιο και 1,0% 1,1-διχλωροαιθάνιο. Τα τρία αυτά συστατικά αποτελούν το 99,5% της χημικής ουσίας. Το υπόλοιπο 0,5% είναι κάποια άλλη ή άλλες χημικές ουσίες, οι οποίες δεν είναι **T** (τοξικές) ή **T+** (πολύ τοξικές). Συχνά, το υπόλοιπο μάζας είναι νερό. Η χημική ουσία 1,1,1-τριχλωροαιθάνιο είναι βλαβερή και επικίνδυνη για το περιβάλλον. Επίσης, χαρακτηρίζεται ως **R20** (βλαβερή κατά την εισπνοή), **R59** (καταστρέφει το όζον), **S2** (να φυλάγεται μακριά από τα παιδιά), **S24/25** (να αποφεύγεται η επαφή με τα μάτια ή το δέρμα), **S59** (για τον τρόπο ανακύκλωσης ή την απόρριψή της να ζητηθούν οδηγίες από την κατασκευάστρια εταιρεία), **S61** (το υλικό αυτό πρέπει να θεωρείται επικίνδυνο απόβλητο).

ΣΥΜΒΟΛΑ ΚΑΙ ΕΝΔΕΙΞΕΙΣ ΚΙΝΔΥΝΟΥ

C  Διαβρωτικό	Xn  Επιβλαβές	E  Εκρηκτικό	O  Οξειδωτικό
Xi  Ερεθιστικό	N  Επικίνδυνο για το περιβάλλον	F  Πολύ Εύφλεκτο	F+  Εξαιρετικά εύφλεκτο
		T  Τοξικό	T+  Πολύ Τοξικό

5. Ατυχήματα στο εργαστήριο και παροχή πρώτων βοηθειών

1. Θερμικά, χημικά και ηλεκτρικά εγκαύματα
2. Εισπνοή τοξικών αερίων ή πτητικών χημικών ενώσεων
3. Εκρήξεις αερίων
4. Αιμορραγίες (κοψίματα, τραυματισμοί)
5. Ατυχήματα οφθαλμών: χημικές ουσίες, μηχανικά αίτια (Θραύσματα γυαλιών)
6. Δηλητηριάσεις από κατάποση βλαπτικών χημικών ενώσεων

Τι πρέπει να κάνετε αν...

• Διαβρωτικές χημικές ουσίες έρθουν σε επαφή με τα μάτια σας:

Αμέσως χρησιμοποιήστε τη βρύση έκτακτης ανάγκης για να ξεπλύνετε τα μάτια σας με το νερό. Εάν φοράτε φακούς επαφής, τους αφαιρείτε αμέσως. Συνεχίστε να πλένετε τα μάτια σας για τουλάχιστον 15 λεπτά. Εξασφαλίστε ιατρική βοήθεια αμέσως.

• Διαβρωτικές χημικές ουσίες έρθουν σε επαφή με το δέρμα ή τα ρούχα σας:

Αμέσως ξεπλύνετε τις περιοχές που ήρθαν σε επαφή με μεγάλες ποσότητες νερού. Εάν προσβληθεί μια μεγάλη περιοχή, χρησιμοποιήστε το ντους ασφάλειας. Αφαιρέστε οποιοδήποτε ρούχα ήρθαν σε επαφή. Εξασφαλίστε ιατρική βοήθεια εάν υπάρχει οποιοδήποτε πόνος ή ερεθισμός.

• Κοπήκατε:

Τα μικρά κοψίματα μπορούν να πλυθούν καλά με σαπούνι και νερό και να καλυφθούν έπειτα με μια ταινία-ενίσχυση. Μην εργάζεστε στο εργαστήριο με οποιοδήποτε ανοικτές πληγές.

Εάν το κόψιμο είναι σοβαρότερο, σταματήστε την αιμορραγία με την εφαρμογή της άμεσης πίεσης με μια καθαρή πετσέτα. Εξασφαλίστε ιατρική βοήθεια αμέσως.

• Υπεστήκατε έγκαυμα:

Για τα ασημαντα εγκαύματα, μπορείτε να βάλετε το παγωμένο νερό στη επηρεασμένη περιοχή για να ανακουφίσετε τον πόνο. Δεν πρέπει να βάλετε τίποτα στο έγκαυμα. Για σημαντικά ή εκτεταμένα εγκαύματα, εξασφαλίστε γρήγορα ιατρική βοήθεια.

• Υπάρχει πυρκαγιά στο εργαστήριο:

Απομακρυνθείτε από τον κίνδυνο και καλέστε βοήθεια. Να γνωρίζετε ποια είναι η θέση του κοντινότερου συναγερμού και του τηλεφώνου πυρκαγιάς. Μην προσπαθήσετε να σβήσετε την πυρκαγιά από μόνοι σας εκτός αν δεν υπάρχει καμία άλλη βοήθεια. Εάν τα ρούχα σας πιάσουν φωτιά, και ένα ντους έκτακτης ανάγκης είναι κοντά, χρησιμοποιήστε για να βρέξετε πλήρως με νερό τον εαυτό σας και τα ρούχα σας. Εναλλακτικά, χρησιμοποιήστε μια κουβέρτα πυρκαγιάς..

• Ατυχήματα οφθαλμών :

Εάν εισχωρήσει κάποια χημική ένωση στο μάτι, αυτό ξεπλένεται με άφθονο νερό για 5 λεπτά τουλάχιστον, κρατώντας τα βλέφαρα ανοικτά. Εάν εισχωρήσει στο μάτι γυαλί, τότε το μάτι δεν θα πρέπει να ξεπλυθεί, αλλά να επιδεθεί ώστε να παραμείνει κλειστό και να ζητηθεί άμεση ιατρική βοήθεια.

• Δηλητηριάσεις:

Η δηλητηρίαση προκαλείται από κατάποση κάποιας ουσίας σε δόση που μπορεί να είναι βλαπτική. Η ουσία μπορεί να απορροφάται από το στομάχι, συνήθως όμως η απορρόφηση γίνεται από τον εντερικό σωλήνα. Χορηγούμε ανάλογα με την περίπτωση αντίδοτο. Για να αποφύγουμε την απορρόφηση της ουσίας προκαλούμε εμετό. Γενικά, η κατάποση χημικής ένωσης αντιμετωπίζεται με την χορήγηση κατάλληλης ουσίας, ή αντιδότη.

Οξέα: Χορηγείται άφθονο νερό και στη συνέχεια γάλα μαγνησίας $[Mg(OH)_2]$.

Καυστικά αλκάλια: Χορηγείται άφθονο νερό και στη συνέχεια χυμός λεμονιού, πορτοκαλιού ή διάλυμα κιτρικού οξέος.

Άλατα βαρέων μετάλλων: Χορηγείται γάλα ή ασπράδι αυγού.

Ενώσεις αρσενικού και υδράργυρου: Πρόκληση εμετού το συντομότερο δυνατό.

Κυανιούχες ενώσεις: Χορηγείται ειδικό αντίδοτο το οποίο προκαλεί εμετό. Πρέπει να ζητηθεί ΑΜΕΣΗ ιατρική βοήθεια. Το αντίδοτο είναι μείγμα από 50mL διαλύματος Α και 50 mL διαλύματος Β. (Διάλυμα Α: 158 g ένυδρου θεικού σιδήρου (II) και 3 g κιτρικού οξέος σε 1 L νερό. Διάλυμα Β: 60 g άνυδρου ανθρακικού νατρίου σε 1 L νερού). Τα διαλύματα Α και Β πρέπει να υπάρχουν προπαρασκευασμένα στο κουτί Πρώτων Βοηθειών. Το διάλυμα Α αλλοιώνεται με το χρόνο και πρέπει να ανανεώνεται σε τακτά χρονικά διαστήματα.

Εισπνοή επικίνδυνου αερίου: Ο πάσχων πρέπει να μεταφερθεί αμέσως σε καλά αεριζόμενο χώρο και να πάρει βαθιές εισπνοές. Πρέπει να ζητηθεί ιατρική βοήθεια το συντομότερο.

Ιστοσελίδες οι οποίες περιέχουν δεδομένα για πολλές επικίνδυνες χημικές ουσίες:

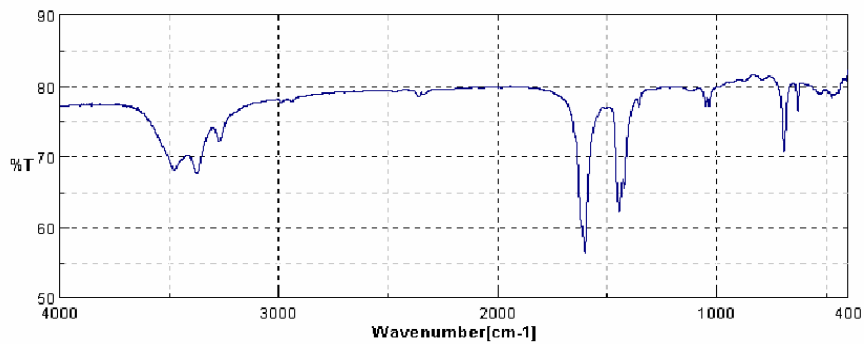
<http://ull.chemistry.uakron.edu/erd/>
<http://www.ci.phoenix.az.us/MSDS/msdsweb.html>
<http://www.msdsonline.com/>

ΦΥΣΗ ΤΩΝ ΕΙΔΙΚΩΝ ΚΙΝΔΥΝΩΝ ΠΟΥ ΑΦΟΡΟΥΝ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΚΑΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΜΑΤΑ

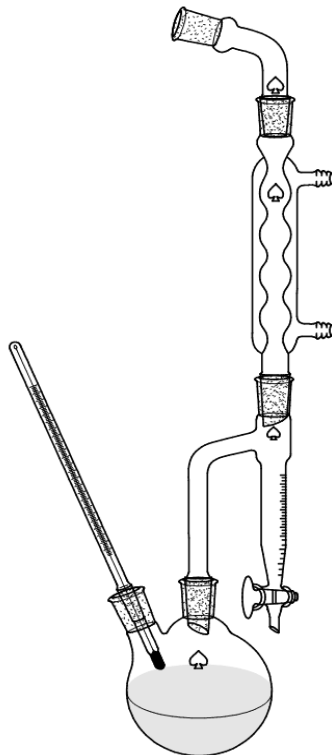
R-φράσεις	
R1	Εκρηκτικό σε ξηρή κατάσταση
R2	Κίνδυνος εκρήξεως από κρούση, τριβή, φωτιά ή από άλλες πηγές ανάφλεξης
R3	Πολύ μεγάλος κίνδυνος έκρηξης από κρούση, τριβή, φωτιά ή από άλλες πηγές ανάφλεξης
R4	Σχηματίζει πολύ ευαίσθητες εκρηκτικές, μεταλλικές ενώσεις
R5	Η θέρμανση μπορεί να προκαλέσει έκρηξη
R6	Εκρηκτικό παρουσία ή απουσία αέρος
R7	Μπορεί να προκαλέσει πυρκαγιά
R8	Μαζί με καύσιμο υλικό μπορεί να προκαλέσει πυρκαγιά
R9	Με καύσιμο υλικό σχηματίζει εκρηκτικά μείγματα
R10	Εύφλεκτο
R11	Πολύ εύφλεκτο
R12	Εξαιρετικά εύφλεκτο
R14	Αντιδρά βίαια με το νερό
R15	Αντιδρά με το νερό εκλύοντας εξαιρετικά εύφλεκτα αέρια
R16	Με οξειδωτικές ουσίες σχηματίζει εκρηκτικά μείγματα
R17	Αυτοαναφλέγεται στον αέρα
R18	Κατά τη χρήση οι ατμοί του μπορεί να σχηματίσουν εύφλεκτο / εκρηκτικό μείγμα με τον αέρα
R19	Μπορεί να σχηματίσει εκρηκτικά υπεροξειδία
R20	Επιβλαβές όταν εισπνέεται
R21	Επιβλαβές όταν έλθει σε επαφή με το δέρμα
R22	Επιβλαβές σε περίπτωση κατάποσης
R23	Τοξικό όταν εισπνέεται
R24	Τοξικό όταν έλθει σε επαφή με το δέρμα
R25	Τοξικό σε περίπτωση κατάποσης
R26	Πολύ τοξικό όταν εισπνέεται
R27	Πολύ τοξικό όταν έλθει σε επαφή με το δέρμα

R-φράσεις	
R28	Πολύ τοξικό σε περίπτωση κατάποσης
R29	Αντιδρά με το νερό ελευθερώνοντας τοξικά αέρια
R30	Κατά την χρήση του μπορεί να καταστεί πολύ εύφλεκτο
R31	Αντιδρά με οξέα ελευθερώνοντας τοξικά αέρια
R32	Αντιδρά με οξέα ελευθερώνοντας πολύ τοξικά αέρια
R33	Κίνδυνος αθροιστικών επιδράσεων
R34	Προκαλεί εγκαύματα
R35	Προκαλεί σοβαρά εγκαύματα
R36	Ερεθίζει τα μάτια
R37	Ερεθίζει το αναπνευστικό σύστημα
R38	Ερεθίζει το δέρμα
R39	Κίνδυνος πολύ σοβαρών μόνιμων βλαβών
R40	Ύψιστο καρκινογένεσης
R41	Κίνδυνος σοβαρών οφθαλμικών βλαβών
R42	Μπορεί να προκαλέσει ευαισθητοποίηση όταν εισπνέεται
R43	Μπορεί να προκαλέσει ευαισθητοποίηση όταν έλθει σε επαφή με το δέρμα
R44	Κίνδυνος έκρηξης εάν θερμανθεί σε κλειστό δοχείο
R45	Μπορεί να προκαλέσει καρκίνο
R46	Μπορεί να προκαλέσει κληρονομικές γενετικές βλάβες
R48	Κίνδυνος σοβαρής βλάβης της υγείας ύστερα από παρατεταμένη έκθεση
R49	Μπορεί να προκαλέσει καρκίνο όταν εισπνέεται
R50	Πολύ τοξικό για τους υδρόβιους οργανισμούς
R51	Τοξικό για τους υδρόβιους οργανισμούς
R52	Επιβλαβές για τους υδρόβιους οργανισμούς
R53	Μπορεί να προκαλέσει μακροχρόνιες δυσμενείς επιπτώσεις στο υδατικό περιβάλλον
R54	Τοξικό για την χλωρίδα
R55	Τοξικό για την πανίδα
R56	Τοξικό για τους οργανισμούς του εδάφους
R57	Τοξικό για τις μέλισσες
R58	Μπορεί να έχει δυσμενείς μακροχρόνιες επιπτώσεις στο περιβάλλον
R59	Επικίνδυνο για τη στιβάδα του όζοντος

R-φράσεις	
R60	Μπορεί να εξασθενίσει τη γονιμότητα
R61	Μπορεί να βλάψει το έμβρυο κατά τη διάρκεια της κύησης
R62	Πιθανός κίνδυνος για εξασθένηση της γονιμότητας
R63	Πιθανός κίνδυνος δυσμενών επιδράσεων στο έμβρυο κατά τη διάρκεια της κύησης
R64	Μπορεί να βλάψει τα βρέφη που θηλάζουν
R65	Επιβλαβές: μπορεί να προκαλέσει βλάβη στους πνεύμονες σε περίπτωση κατάποσης
R66	Η παρατεταμένη έκθεση μπορεί να προκαλέσει ξηροδερμία ή ραγάδες
R67	Η εισπνοή ατμών δυνατόν να επιφέρει υπνηλία ή ζάλη
R68	Πιθανός κίνδυνος για μόνιμες βλάβες



Εργαστηριακές Τεχνικές και Φασματοσκοπία



1. ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΕΝΩΣΕΩΝ

Ανακρυστάλλωση

Η ανακρυστάλλωση είναι μια χημική διαδικασία που χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό των στερεών ουσιών. Συνήθως το στερεό που πρόκειται να καθαριστεί διαλύεται σε θερμό διαλύτη (θερμοκρασίας περίπου ίση με το σημείο ζέσεώς του) και κατόπιν αφήνεται να κρυσταλλωθεί, καθώς το διάλυμα ψύχεται. Είναι πολύ σημαντικό ο διαλύτης που θα επιλεγεί για την διάλυση του στερεού να έχει υψηλό συντελεστή θερμοκρασίας διαλυτότητας, έτσι ώστε να περιορίσουμε τις απώλειες της ουσίας στο ελάχιστο. Όταν λέμε συντελεστή θερμοκρασίας διαλυτότητας εννοούμε τη μεταβολή της διαλυτότητας της ουσίας που πρόκειται να ανακρυσταλλωθεί συναρτήσει της θερμοκρασίας. Όταν ο συντελεστής αυτός είναι υψηλός (η ευθεία παρουσιάζει σημαντική κλίση) σημαίνει ότι περίπου στο σημείο ζέσεως του διαλύτη θα έχουμε μεγάλη διαλυτότητα (άρα θα χρησιμοποιηθεί η ελάχιστη δυνατή ποσότητα του διαλύτη), ενώ στη θερμοκρασία του δωματίου η διαλυτότητα είναι σημαντικά μικρότερη της προηγούμενης και επομένως με την ψύξη του διαλύτη στη θερμοκρασία του δωματίου αποβάλλεται όλη σχεδόν η στερεά ουσία.

Οι προσμίξεις μπορεί να είναι αδιάλυτες στο διαλύτη, οπότε μπορούν να απομακρυνθούν με διήθηση του θερμού διαλύματος, ή πολύ διαλυτές, οπότε θα παραμείνουν στο διάλυμα μετά την ψύξη.

Οι παρακάτω διαλύτες χρησιμοποιούνται συνήθως για ανακρυσταλλώσεις: Οξικό οξύ (CH_3COOH), ακετονιτρίλιο (CH_3CN), βενζόλιο (C_6H_6), τετραχλωράνθρακας (CCl_4), χλωροφόρμιο (CHCl_3), κυκλοεξάνιο (C_6H_{12}), διοξάνιο ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$), αιθυλική αλκοόλη ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), οξικός αιθυλεστέρας ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$), εξάνιο (C_6H_{14}), μερικές φορές χρησιμοποιείται μίγμα δύο διαλυτών. Ο κατάλληλος διαλύτης επιλέγεται με βάση τον πιθανό χημικό τύπο της ουσίας, π.χ. ουσίες με υδροξύλια διαλύονται στην αιθυλική ή στη μεθυλική αλκοόλη.

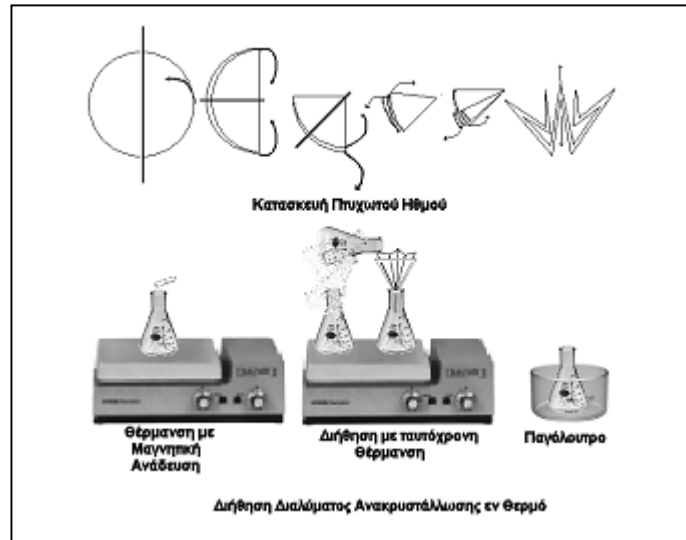
Σε περίπτωση που η ουσία είναι εντελώς άγνωστη ακολουθείται η εξής διαδικασία: Σε μικρό δοκιμαστικό σωλήνα τοποθετείται μικρή ποσότητα ουσίας και τη διαλύουμε στην ελάχιστη δυνατή ποσότητα διαλύτη (αναφερόμαστε σε τυχαίο διαλύτη από αυτούς που προαναφέραμε). Εάν η ουσία δεν διαλυθεί, τότε θερμαίνεται το μίγμα με προσοχή σε θερμό υδρόλουτρο και όταν διαλυθεί αφήνουμε το σωλήνα να κρυσώσει αργά, κατ' αρχάς στη θερμοκρασία του δωματίου και έπειτα σε παγόλουτρο. Εάν δεν σχηματιστεί ίζημα μετά από την ψύξη του διαλύτη τρίβουμε τα τοιχώματα του σωλήνα με γυάλινη ράβδο για να πετύχουμε σχηματισμό ιζήματος. Αφού βρεθεί ο κατάλληλος διαλύτης ακολουθείται της εξής διαδικασία:

• Προετοιμασία του διαλύματος

Τοποθετούμε την ουσία που πρόκειται να ανακρυσταλλώσουμε σε κωνική φιάλη ή εσφυρισμένη φιάλη με ψυκτήρα και προσθέτουμε βαθμιαία το διαλύτη με διαρκή ανάδευση και διατηρούμε τη θερμοκρασία του (που είναι περίπου ίση με το σημείο ζέσεώς του) σταθερή μέχρις ότου ολόκληρη η ποσότητα της ουσίας διαλυθεί. Είναι σημαντικό μεταξύ δύο προσθηκών διαλύτη να μεσολαβεί ένα χρονικό διάστημα, οπότε επιτυγχάνουμε διάλυση της ουσίας μας στη μικρότερη δυνατή ποσότητα διαλύτη.

- **Διήθηση του θερμού διαλύματος**

Εάν δεν υπάρχουν αδιάλυτες προσμίξεις, το στάδιο αυτό μπορούμε να το παραλείψουμε. Διαφορετικά το θερμό περίπου κεκορεσμένο διάλυμα διηθείται σε κοινό χωνί (με πτυχωτό ηθμό). Είναι απαραίτητο κατά τη διάρκεια της διήθησης να διατηρούμε το διάλυμα αρκετά θερμό για να αποφεύγουμε την κρυστάλλωση στο χωνί. Γι' αυτό το χωνί μπορεί να θερμανθεί πριν σ' ένα φούρνο στη θερμοκρασία περίπου του θερμού διαλύτη.



- **Ψύξη**

Το διάλυμα ψύχεται αργά για να πετύχουμε με αυτόν τον τρόπο την καταβύθιση στερεού μέγιστης καθαρότητας. Αν το διάλυμα ψυχθεί για μακρό χρονικό διάστημα, οι προσμίξεις θ' αρχίσουν να καταβυθίζονται.

Μερικές ουσίες κρυσταλλώνονται πολύ αργά και μερικές απαιτούν ώρες ή και μέρες ακόμα σε χαμηλή θερμοκρασία για να πετύχουμε τη μέγιστη απόδοση κρυσταλλώσεως.

- **Διήθηση του ψυχρού αιωρήματος**

Η ανακρυσταλλούμενη ουσία παραλαμβάνεται συνήθως με διήθηση σε κενό. Όταν όλη η ποσότητα της ουσίας συγκεντρωθεί στο χωνί, το στερεό πιέζεται με μια σπάτουλα με σκοπό να απομακρυνθεί όσο το δυνατόν περισσότερη ποσότητα διαλύτη.

- **Πλύση**

Το μικρό ποσό του διαλύτη που παρέμεινε στο στερεό και που πιθανά περιέχει προσμίξεις απομακρύνεται ως εξής: Διακόπτουμε πρώτα το κενό και στη συνέχεια προσθέτουμε μερικά κυβικά εκατοστά ψυχρού διαλύτη αναδεύοντας τη μάζα του στερεού με μια σπάτουλα και τέλος εφαρμόζουμε το κενό.

- **Ξήρανση**

Η εφαρμογή κενού, καλό είναι να γίνεται όσο το δυνατόν περισσότερη ώρα, εκτός από την περίπτωση που το ίζημα είναι υγροσκοπικό ή ευοδείδωτο. Στη συνέχεια το ίζημα μεταφέρεται από τον ηθμό σε μια ύαλο ωρολογίου ή σε ένα μεγάλο κομμάτι από διηθητικό χαρτί. Μερικές φορές πλήρης ξήρανση μπορεί να

επιτευχθεί αφήνοντας της ουσία μας σε ένα καλά αεριζόμενο χώρο για μερικές ώρες. Όταν έχει χρησιμοποιηθεί διαλύτης υψηλού σημείου ζέσεως, η ξήρανση μπορεί να γίνει σε ξηραντήρα κενού που περιέχει πεντοξείδιο του φωσφόρου.

2. ΕΛΕΓΧΟΣ ΚΑΘΑΡΟΤΗΤΑΣ ΕΝΩΣΗΣ

Προσδιορισμός σημείου τήξεως

Το σημείο τήξεως είναι μια χαρακτηριστική σταθερά των στερεών ουσιών που μας επιτρέπει την ταυτοποίηση μιας ουσίας, καθώς και ένα μέσο ελέγχου της καθαρότητάς της. Μια πολύ καθαρή ουσία τήκεται σε περιοχή τήξεως όχι μεγαλύτερη από 1 °C. Όταν λέμε περιοχή τήξεως εννοούμε την περιοχή θερμοκρασιών στην οποία αρχίζει και τελειώνει η τήξη της ουσίας. Όταν μια ουσία δεν είναι επαρκώς καθαρή, τότε τήκεται ασαφώς, δηλαδή παρουσιάζει σημαντικό εύρος της περιοχής τήξεως, 4-5 °C ή και περισσότερους. Το σημαντικότερο είναι ότι αρχίζει να τήκεται σε θερμοκρασία σαφώς κατώτερη του σημείου τήξεως της καθαρής ουσίας. Γενικώς μια ουσία θεωρείται καθαρή, όταν παρουσιάζει περιοχή τήξεως 2 °C.

Για τον προσδιορισμό του σημείου τήξεως μιας ουσίας λαμβάνουμε κρυστάλλους οι οποίοι ξηραίνονται και ακολούθως κονιοποιούνται σε γουδί από αχάτι. Στη συνέχεια η ουσία τοποθετείται μέσα σε μικροδιαμετρικό σωλήνα μήκους 5 cm και διαμέτρου 0,5 -1 mm και κλειστό στο ένα άκρο κατά τον εξής τρόπο: Βυθίζουμε το ανοιχτό άκρο στο σωρό της κόνεως και μετά ρίχνουμε το σωληνίσκο επάνω σε σκληρή επιφάνεια μέσω ευρύτερου σωλήνα, ο οποίος είναι ανοικτός και κατά τα δύο άκρα, οπότε με τις αναπηδήσεις προωθείται η ουσία στο κλειστό άκρο. Το ύψος της ουσίας μέσα στον σωληνίσκο πρέπει να είναι μεγαλύτερο από τα 2-3 mm και η στήλη πρέπει να είναι συμπαγής.

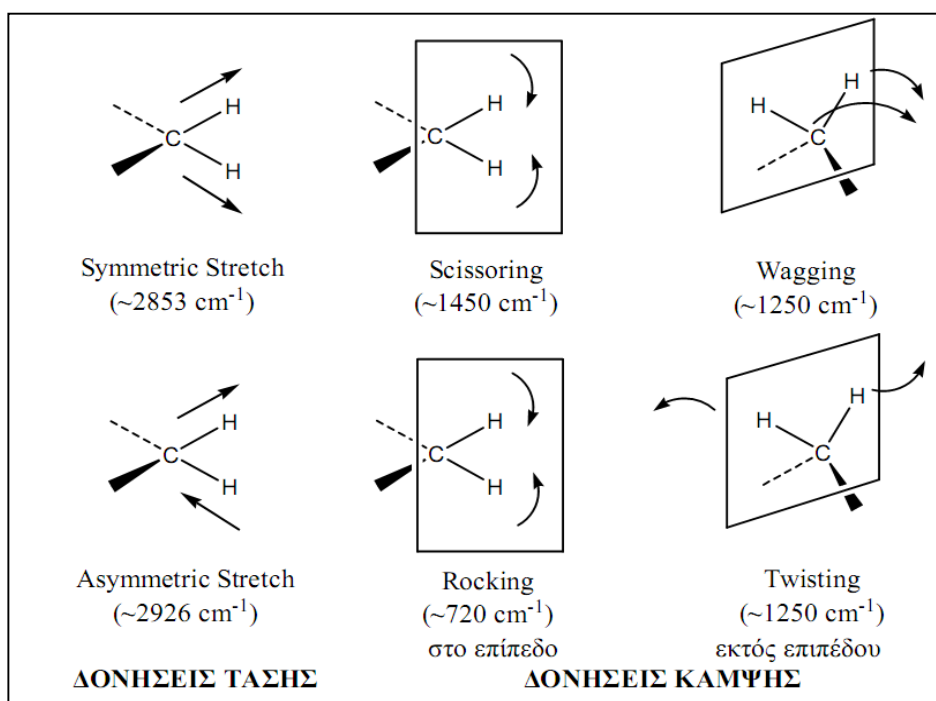
Οι συσκευές, που συνήθως χρησιμοποιούνται, θερμαίνονται ηλεκτρικά και μας επιτρέπουν τον ταυτόχρονο προσδιορισμό του σημείου τήξεως τριών δειγμάτων. Με αυτόν τον τρόπο γίνεται έλεγχος του σημείου τήξεως της άγνωστης ουσίας, αυθεντικού δείγματος ουσίας, η οποία υποτίθεται ότι είναι ταυτόσημη με την άγνωστη και μείγματος των δύο. Εφ' όσον πρόκειται για την ίδια ουσία το σημείο τήξεως και για τα τρία δείγματα θα είναι το ίδιο. Αντίθετα και αν ακόμα οι δύο ουσίες έχουν το ίδιο σημείο τήξεως, θα εμφανιστεί απόκλιση στο σημείο τήξεως του μίγματός των, γιατί η μία ουσία δρα σαν πρόσμιξη της άλλης και έτσι το σημείο τήξεως χαμηλώνει. Η τεχνική αυτή καλείται **μικτό σημείο τήξεως**.

Για να προσδιορίσουμε το σημείο τήξεως ουσίας από την οποία διαθέτουμε ελάχιστη ποσότητα, χρησιμοποιούμε επιφάνειες οι οποίες θερμαίνονται ηλεκτρικά και η πορεία της τήξεως παρακολουθείται με μικροσκόπιο.

Στην περιοχή που απέχει 20 °C περίπου από το σημείο τήξεως της ουσίας ρυθμίζουμε τη συσκευή σε τρόπο ώστε η άνοδος της θερμοκρασίας να είναι ομαλή και βραδεία (περίπου 2 °C ανά πρώτο λεπτό). Σαν σημείο τήξεως παίρνουμε την περιοχή από την οποία αρχίζει και τελειώνει η τήξη. Στο σημείο της πλήρους τήξεως της ουσίας το υγρό γίνεται διαυγές και εμφανίζεται ένας χαρακτηριστικός μηνίσκος του υγρού της ουσίας.

3. ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

Η υπέρυθη φασματοσκοπία (Infrared Spectroscopy, IR) θεωρείται σημαντική φασματοσκοπική τεχνική και χρησιμοποιείται ευρύτατα κατά τη σύνθεση χημικών ενώσεων και την πιστοποίηση της καθαρότητάς τους. Στην περιοχή υπερόθρου του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (IR) συμβαίνουν απορροφήσεις που οφείλονται σε δονήσεις ή κάμψεις των δεσμών των μορίων για ενώσεις με μόνιμη διπολική ροπή, που μεταβάλλεται κατά την παραμόρφωση του μορίου. Εκτός από τις δονήσεις και τις κάμψεις υπάρχουν και άλλα είδη παραμόρφωσης της δομής των μορίων, όπως όταν αυτό σείεται (wagging), κλυδωνίζεται (rocking), στρεβλώνεται (twisting), ή έχει ψαλιδωτή κίνηση (scissoring), κ.λπ.



Δονήσεις τάσης και κάμψης των μοριακών δομών και οι περιοχές απορρόφησης στην υπέρυθη περιοχή.

Δονήσεις Πολυατομικών Μορίων

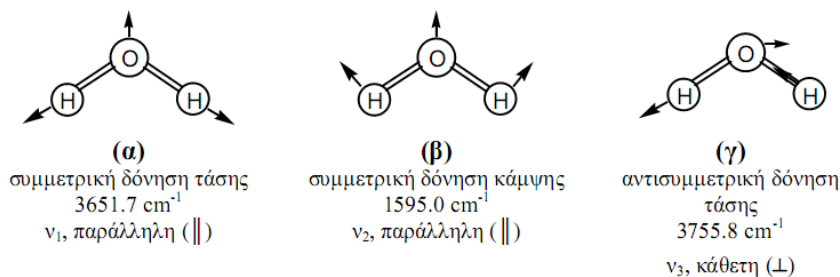
Στα πολυατομικά μόρια το φάσμα IR γίνεται πιο πολύπλοκο λόγω της επίδρασης των συχνοτήτων δόνησης και περιστροφής του μορίου στις διάφορες περιοχές απορρόφησης. Ωστόσο, η μελέτη των φασμάτων τους είναι η προέκταση των θεωρητικών συμπερασμάτων των φασμάτων των απλών μορίων. Εάν φανταστούμε ένα μόριο με N άτομα, τότε η θέση κάθε ατόμου στο χώρο καθορίζεται από τις τρεις ισότιμες συντεταγμένες x , y και z . Ο ολικός αριθμός των τιμών των συντεταγμένων

είναι $3N$, δηλαδή το μόριο έχει $3N$ βαθμούς ελευθερίας (degrees of freedom) κινήσεων στο χώρο. Εάν ορισθούν οι τρεις συντεταγμένες τότε σημαίνει ότι έχουν ορισθεί το μήκος των δεσμών και οι μεταξύ τους γωνίες. Έτσι, το μόριο είναι ελεύθερο να κινηθεί στον τρισδιάστατο χώρο χωρίς αλλαγή του σχήματός του. Ο ερευνητής μπορεί να αναφερθεί σε μια τέτοια κίνηση γνωρίζοντας τη θέση του κέντρου βάρους του μορίου σε σχέση με τις τρεις συντεταγμένες. Η κίνηση του μορίου χρησιμοποιεί 3 από τους $3N$ βαθμούς ελευθερίας, αφήνοντας $3N-3$ αχρησιμοποίητους. Σε γενικές γραμμές, το ίδιο μπορεί να θεωρηθεί και για την περιστροφή ενός μη γραμμικού μορίου όταν αναλυθεί στα συστατικά μέρη των τριών καθέτων αξόνων συμμετρίας. Ο καθορισμός των αξόνων αυτών απαιτεί άλλους τρεις βαθμούς ελευθερίας, έτσι το μόριο έχει τελικά $3N-6$ βαθμούς ελευθερίας στη διάθεσή του για να κινηθεί στο χώρο. Για ένα μη γραμμικό μόριο με N άτομα μπορούν να υπάρξουν $3N-6$ διαφορετικές δονήσεις, ενώ για ένα γραμμικό μόριο, που δεν υπάρχει περιστροφή γύρω από τον άξονα του δεσμού, οι βαθμοί ελευθερίας είναι $3N-5$.

Παραδείγματα

(i) Ένα διατομικό γραμμικό μόριο ($N=2$) έχει βαθμούς ελευθερίας $3 \times 2 - 5 = 1$, δηλαδή παρουσιάζει μία μόνο θεμελιώδη δόνηση που απορροφά στην υπέρυθη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.

(ii) Σε ένα τριατομικό μόριο ($N=3$), όπως το H_2O οι βαθμοί ελευθερίας είναι $3 \times 3 - 6 = 3$, δηλαδή το μόριο παρουσιάζει τρία είδη δονήσεων (τάση, κάμψη και ταλάντωση). Κάθε είδος δόνησης περιγράφεται ανάλογα με την αλλαγή στο σχήμα του μορίου.



Οι τρεις θεμελιώδεις δονήσεις στο μόριο του H_2O .

Για το τριατομικό μόριο του CO_2 , με $3N-5=4$ βαθμούς ελευθερίας ($N=3$), αναμένουμε 4 διαφορετικά είδη δονήσεων. Η τέταρτη δόνηση προκύπτει από την κάμψη, που στην ουσία είναι μια διπλής μορφής δόνηση. Κατά τη μία, η κάμψη του μορίου γίνεται στο επίπεδο, που είναι η επιφάνεια της σελίδας του βιβλίου και η δεύτερη όταν τα άτομα του οξυγόνου κινούνται συγχρόνως πάνω-κάτω σε σχέση με το επίπεδο αυτό. Οι δύο αυτές κινήσεις είναι ουσιαστικά οι ίδιες, εκτός από την κατεύθυνση στην οποία δονούνται και καλούνται εκφυλισμένες κινήσεις (degenerate motions).

Δονήσεις και συχνότητες απορρόφησης χαρακτηριστικών ομάδων

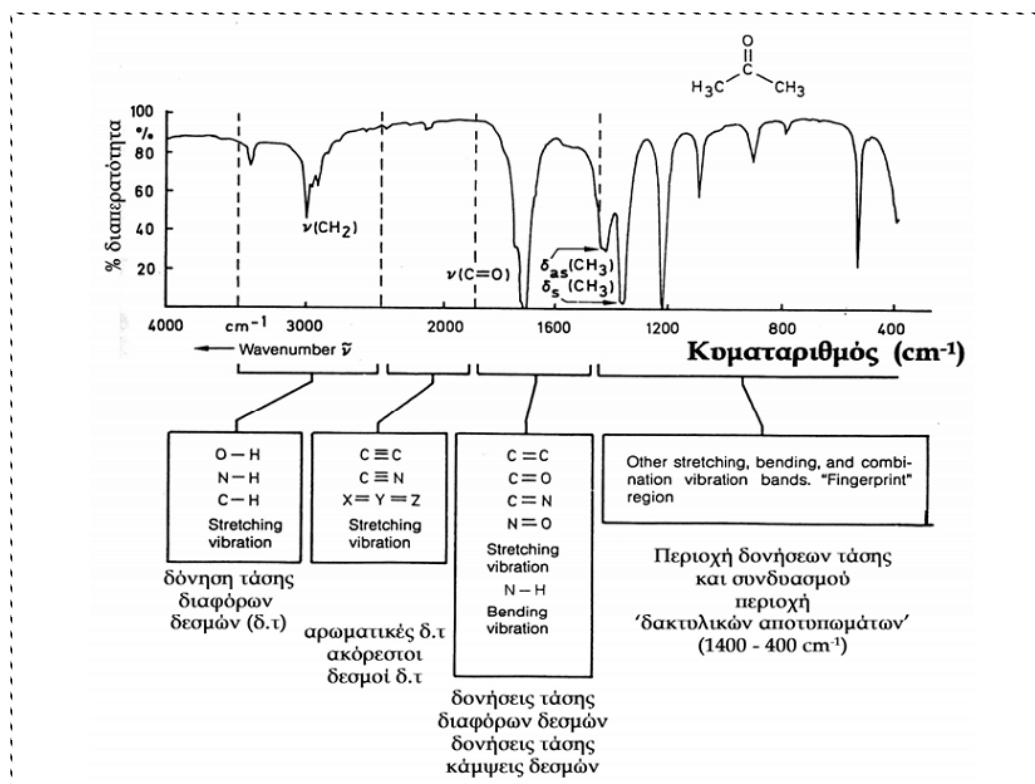
Οι δονήσεις των χαρακτηριστικών ομάδων ενός μορίου είναι ανεξάρτητες της υπόλοιπης δομής του και συνήθως εμφανίζονται σε περιοχές του υπέρυθρου φάσματος όπου δεν απορροφούν οι δονήσεις σκελετού. Η συνηθισμένη περιοχή χαρακτηριστικών απορροφήσεων είναι μεταξύ 4000 cm^{-1} και $1600\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$. Για παράδειγμα, η ομάδα μεθύλιο —CH_3 , δίνει χαρακτηριστική απορρόφηση της συμμετρικής τάσης του δεσμού C—H στην περιοχή $2850\text{--}2890\text{ cm}^{-1}$, της ασύμμετρης στην περιοχή $2940\text{--}2980\text{ cm}^{-1}$, της συμμετρικής παραμόρφωσης του μορίου (με το άνοιγμα των γωνιών των ατόμων υδρογόνου) και της ασύμμετρης παραμόρφωσης, περίπου στα 1470 cm^{-1} . Υπάρχουν αρκετές χαρακτηριστικές ομάδες οργανικών ενώσεων που, όπως η ομάδα μεθύλιο, απορροφούν σε συγκεκριμένη περιοχή ανεξάρτητα του υπόλοιπου μορίου (π.χ. OH , C=O , $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, C=S , NH_2 , κλπ). Άλλα παραδείγματα θα μπορούσαν να είναι: η καρβονυλο-ομάδα (C=O) που παρουσιάζει μία ισχυρή απορρόφηση στην περιοχή $1600\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$, ανάλογα με τη δομή του υπόλοιπου μορίου, η θειονυλο-ομάδα (C=S) που εμφανίζει μία ταινία απορρόφησης στα 1100 cm^{-1} , και η ομάδα —SH που παρουσιάζει χαρακτηριστική απορρόφηση στα 2580 cm^{-1} .

Ένταση των φασματικών ταινιών (ή γραμμών) στο IR

Η ένταση των φασματικών ταινιών μεταβάλλεται με τις αυξομειώσεις των τιμών της μόνιμης ηλεκτρικής διπολικής ροπής των μορίων. Αύξηση της διπολικής ροπής προκαλεί μεγαλύτερη απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή υπέρυθρου, άρα και μεγαλύτερης έντασης ταινίες απορρόφησης. Η τιμή της διπολικής ροπής ενός μορίου επηρεάζεται από την πολικότητα του δεσμού μεταξύ των ατόμων. Έτσι στη σειρά των ενώσεων με τις ομάδες C=O , C=N , C=C η πολικότητα του δεσμού μειώνεται λόγω της μείωσης της ηλεκτραρνητικότητας των O , N , C . Παρατηρείται λοιπόν μείωση της έντασης των ταινιών απορρόφησης στο IR για τις δονήσεις των παρακάτω δεσμών. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται και για τη σειρά των ομάδων —OH , —NH και —CH .

Ερμηνεία Φασμάτων Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας

Η ερμηνεία φασμάτων IR δεν είναι εύκολη εργασία αλλά απαιτεί πρακτική εξάσκηση. Απαιτείται μεγάλη εμπειρία και πειραματισμός για την επεξήγηση των διαφόρων ταινιών απορρόφησης, ακόμη και απλών οργανικών ενώσεων. Επίσης, υπάρχει πληθώρα βιβλιογραφίας και πινάκων για τις βασικές απορροφήσεις των σπουδαιότερων οργανικών ενώσεων. Για την ερμηνεία των φασμάτων IR πρέπει να πάρουμε υπόψη μας τα παρακάτω σημεία:



- (α) Οι απορροφήσεις χαρακτηριστικών ή δραστικών ομάδων εμφανίζονται συνήθως στην περιοχή $4000-1500\text{ cm}^{-1}$.
- (β) Οι απορροφήσεις σκελετού εμφανίζονται στην περιοχή κάτω των 1500 cm^{-1} (περιοχή δακτυλικών αποτυπωμάτων), αλλά η ακριβής εκτίμησή τους είναι πιο δύσκολη.
- (γ) Οι χαρακτηριστικές ομάδες δίνουν μία ή περισσότερες απορροφήσεις, που εξαρτώνται από τη φύση και τη θέση τους στο μόριο.
- (δ) Πολλές χαρακτηριστικές ομάδες δίνουν ασθενείς απορροφήσεις που είναι δύσκολο να διακριθούν.
- (ε) Σύγκριση των φασμάτων αγνώστων ενώσεων (με ορισμένες ενδείξεις ως προς τη δομή τους) με φάσματα γνωστών ενώσεων, μπορούν να δώσουν θετικά αποτελέσματα για την πιστοποίησή τους. Θεωρητικά, τα δύο φάσματα πρέπει να είναι παρόμοια.
- (στ) Οι πίνακες IR με τις χαρακτηριστικές απορροφήσεις (δραστικών ομάδων και σκελετού) οργανικών ενώσεων είναι συντεταγμένοι με τις γενικές εκτιμήσεις των περιοχών που απορροφούν από την επιστημονική βιβλιογραφία.
- (ζ) Οι απορροφήσεις ταινιών ή γραμμών ή κορυφών (bands, lines, peaks) διακρίνονται ανάλογα με την έντασή τους σε ισχυρές (strong, s), μέτριες (medium, m), ασθενείς (weak, w) και πλατιές (broad, br). Η σύγκριση αυτή είναι ποιοτική και πρέπει να γίνεται κάτω από τις ίδιες συνθήκες συγκέντρωσης, χρόνου σάρωσης κ.λπ.

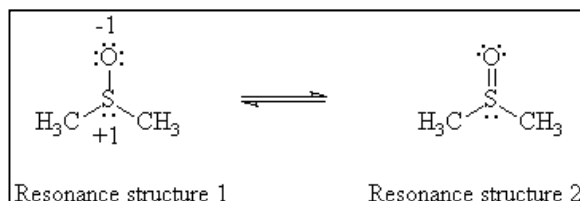
Χαρακτηριστικές Απορροφήσεις Ομάδων στην Περιοχή της Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας

<i>frequency, cm⁻¹</i>	<i>bond</i>	<i>functional group</i>
3640–3610 (s, sh)	O–H stretch, free hydroxyl	alcohols, phenols
3500–3200 (s,b)	O–H stretch, H–bonded	alcohols, phenols
3400–3250 (m)	N–H stretch	1°, 2° amines, amides
3300–2500 (m)	O–H stretch	carboxylic acids
3330–3270 (n, s)	–C≡C–H: C–H stretch	alkynes (terminal)
3100–3000 (s)	C–H stretch	aromatics
3100–3000 (m)	=C–H stretch	alkenes
3000–2850 (m)	C–H stretch	alkanes
2830–2695 (m)	H–C=O: C–H stretch	aldehydes
2260–2210 (v)	C≡N stretch	nitriles
2260–2100 (w)	–C≡C– stretch	alkynes
1760–1665 (s)	C=O stretch	carbonyls (general)
1760–1690 (s)	C=O stretch	carboxylic acids
1750–1735 (s)	C=O stretch	esters, saturated aliphatic
1740–1720 (s)	C=O stretch	aldehydes, saturated aliphatic
1730–1715 (s)	C=O stretch	α, β–unsaturated esters
1715 (s)	C=O stretch	ketones, saturated aliphatic
1710–1665 (s)	C=O stretch	α, β–unsaturated aldehydes, ketones
1680–1640 (m)	–C=C– stretch	alkenes
1650–1580 (m)	N–H bend	1° amines
1600–1585 (m)	C–C stretch (in–ring)	aromatics
1550–1475 (s)	N–O asymmetric stretch	nitro compounds
1500–1400 (m)	C–C stretch (in–ring)	aromatics
1470–1450 (m)	C–H bend	alkanes
1370–1350 (m)	C–H rock	alkanes
1360–1290 (m)	N–O symmetric stretch	nitro compounds
1335–1250 (s)	C–N stretch	aromatic amines
1320–1000 (s)	C–O stretch	alcohols, carboxylic acids, esters, ethers
1300–1150 (m)	C–H wag (–CH ₂ X)	alkyl halides
1250–1020 (m)	C–N stretch	aliphatic amines
1000–650 (s)	=C–H bend	alkenes
950–910 (m)	O–H bend	carboxylic acids
910–665 (s, b)	N–H wag	1°, 2° amines
900–675 (s)	C–H “oop”	aromatics
850–550 (m)	C–Cl stretch	alkyl halides
725–720 (m)	C–H rock	alkanes
700–610 (b, s)	–C≡C–H: C–H bend	alkynes
690–515 (m)	C–Br stretch	alkyl halides

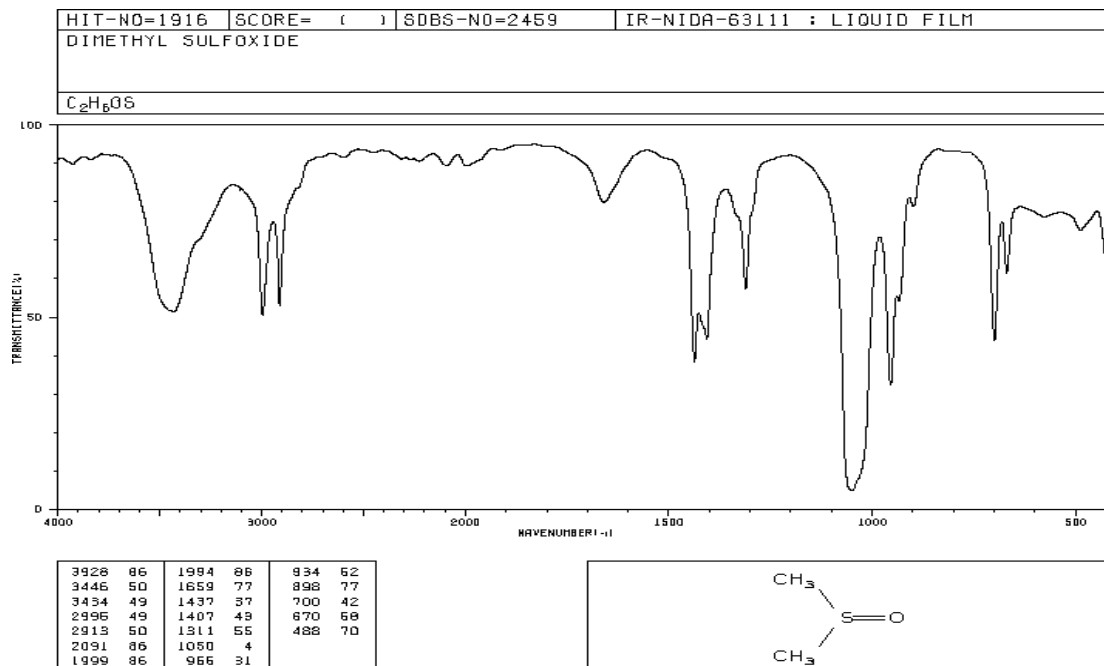
Παραδείγματα

1. DMSO Σύμπλοκα

Το διμεθυλ-σουλφοξείδιο μπορεί να ενταχθεί στα μεταλλικά ιόντα μέσω του οξυγόνου ή μέσω του θείου. Η ηλεκτρονιακή δομή του διμεθυλ-σουλφοξειδίου μπορεί να παρασταθεί από τις παρακάτω δομές συντονισμού.



Η δόνηση τάσης του δεσμού $\nu(\text{S}=\text{O})$ στο μη ενταγμένο διμεθυλ-σουλφοξείδιο εμφανίζεται στα 1050 cm^{-1} . Όταν η ένταξη γίνει μέσω του οξυγόνου η συνεισφορά της δομής 2 μειώνεται και έχει ως αποτέλεσμα να μειώνεται η δόνηση τάσης του δεσμού $\nu(\text{S}=\text{O})$ ($\sim 920 \text{ cm}^{-1}$), λόγω μείωσης της τάξης δεσμού. Αν η ένταξη γίνει μέσω του ατόμου του θείου τότε η συνεισφορά της δομής 1 μειώνεται, αυξάνεται η τάξη δεσμού και έτσι αυξάνεται και η δόνηση τάσης του δεσμού $\nu(\text{S}=\text{O})$ ($\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$).

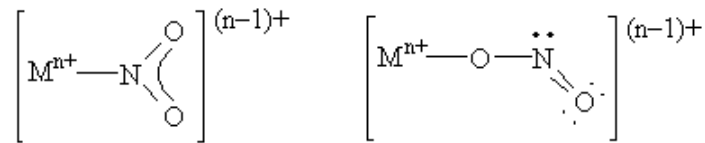


Παραδείγματα συμπλόκων ενώσεων του διμεθυλ-σουλφοξειδίου

Complex	$\nu_{\text{SO}}, \text{cm}^{-1}$		$\nu_{\text{M-L}}, \theta \text{cm}^{-1}$		$\nu_{\text{M-X}}, \theta \text{cm}^{-1}$ ($\text{X}^- = \text{Cl}^- \text{ or } \text{Br}^-$)
	S bonded	O bonded	S ^a	O	
[Pd(DMSO) ₂ Cl ₂]	1116 ^{b,c}		415		355
[Pd(DMSO) ₂ Br ₂]	1116		417		293
[Pt(DMSO) ₂ Cl ₂]	1157, 1134 ^c		450, 430		334, 309
[Pd(DMSO) ₄](BF ₄) ₂ ^a	1150, 1140	920, 905	437, 420	493	
[Pt(DMSO) ₄](ClO ₄) ₂	1154, 1143	897, 879	455, 438	517	

2. Νίτρο-νιτρίτο Σύμπλοκα

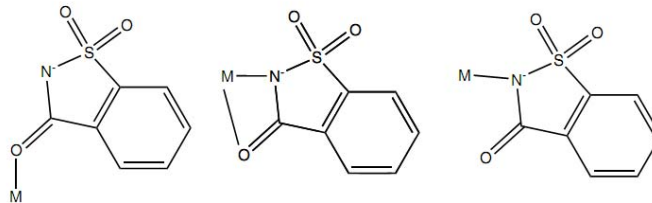
Η συντακτική ισομέρεια και συγκεκριμένα η ισομέρεια σύνδεσης εμφανίζεται όταν κάποιος υποκαταστάτης έχει τη δυνατότητα να συνδεθεί με το κεντρικό άτομο κατά δυο διαφορετικούς τρόπους. Για παράδειγμα, ο υποκαταστάτης -NO₂ μπορεί να συνδεθεί με το κεντρικό μεταλλικό ιόν είτε μέσω του ατόμου N (-NO₂ νίτρο) είτε μέσω ενός ατόμου O (-ONO, νιτρίτο).



Η ελεύθερη νίτρο-ομάδα εμφανίζει $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ και $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ στα 1250 και 1335 cm^{-1} αντίστοιχα. Τα νίτρο σύμπλοκα εμφανίζουν τις δυο ταινίες δόνησης $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ και $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ στα 1370-1470 cm^{-1} και 1320-1340 cm^{-1} αντίστοιχα. Όπως φαίνεται λοιπόν, η ταινία δόνησης $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ κατά την συμπλοκοποίηση μετατοπίζεται σε υψηλότερες συχνότητες, ενώ η ταινία δόνησης $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ μετατοπίζεται πολύ λίγο. Στην περίπτωση των νιτρίτο-συμπλόκων που η ένταξη γίνεται μέσω του οξυγόνου εμφανίζονται δυο ταινίες $\nu(\text{N=O})$ και $\nu(\text{NO})$ στα 1400-1485 cm^{-1} και 1050-1100 cm^{-1} αντίστοιχα. Συνεπώς, η διαφοροποίηση μεταξύ των νίτρο και νιτρίτο συμπλόκων μπορεί να πραγματοποιηθεί με την φασματοσκοπία υπεράυθρου. Επιπρόσθετα στα νίτρο-σύμπλοκα είναι παρούσα και η ταινία σείσης (wagging) στα 620 cm^{-1} , η οποία δεν υπάρχει στα νιτρίτο-σύμπλοκα.

3. Σύμπλοκα Σακχαρίνης

Το ανιόν σακχαρίνης μπορεί να ενταχθεί στα μέταλλα μέσω του αζώτου ή του οξυγόνου της καρβονυλικής ομάδας ή και των δυο. Οι πιθανοί τρόποι ένταξης της σακχαρίνης παρουσιάζονται στο σχήμα .



Το φάσμα υπερέθρου της σακχαρίνης μπορεί να χωριστεί σε τρεις διαφορετικές περιοχές: α. στις υψηλής ενέργειας ταινίες στα 3420, 3020, 2980 και 2700 cm^{-1} που αντιστοιχούν στις ταινίες δόνησης $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$, $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$, $\nu_{\text{s}}(\text{N-H})$ and $\nu_{\text{as}}(\text{N-H})$ αντίστοιχα. β. στις ενδιάμεσης ενέργειας ταινίες όπως η ταινία στα 1720 cm^{-1} που αντιστοιχεί στην ταινία δόνησης τάσης $\nu(\text{C=O})$ και οι ταινίες στα 1600 and 1462 m^{-1} που αποδίδονται στις ταινίες δόνησης των δεσμών C-C του βενζολικού δακτυλίου γ. στις τρεις ταινίες στα 1340, 1300 and 1181 cm^{-1} που αποδίδονται στην ομάδα $-\text{SO}_2\text{-N-}$. Η ταινία δόνησης $\nu_{\text{s}}(\text{N-H})$ που υπάρχει στο ανιόν της ελεύθερης σακχαρίνης δεν απαντάται στα αντίστοιχα φάσματα των μεταλλικών συμπλόκων, γεγονός που συμφωνεί με την απώλεια του πρωτονίου και ένταξη μέσω του ατόμου του αζώτου. Η ένταξη μέσω του οξυγόνου της καρβονυλικής ομάδας συνοδεύεται από μια μετατόπιση σε μικρότερες συχνότητες της ταινίας $\nu(\text{C=O})$. Ανάλογη μετατόπιση θα αναμενόταν αν η ένταξη πραγματοποιούνταν μέσω της ομάδας O=S=O . Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι μετατοπίσεις της ταινίας δόνησης τάσης $\nu(\text{C=O})$ κατά την συμπλοκοποίηση της σακχαρίνης με διάφορα μέταλλα.

Compound	$\nu(\text{C=O})$	$\Delta\nu$
Saccharin	1720	–
Sodium saccharin	1650	70
$[\text{Cu}(\text{Sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1650, 1675	55
$[\text{Fe}(\text{Sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1650, 1675	55
$[\text{Mn}(\text{Sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1650, 1675	55
$[\text{Ni}(\text{Sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1650, 1675	55
$[\text{Co}(\text{Sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1650, 1675	55
$[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{Sac})] \cdot (\text{Sac}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1660	60
$\text{La}(\text{Sac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1640	80
$\text{Eu}_2(\text{Sac})_3(\text{NO}_3)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1660–1605	60–115
$[\text{Cu}_2(\text{Sac})_4(\text{Im})_4]$	1660–1610	60–110
$\text{YCu}_5(\text{Sac})_8(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1650	70

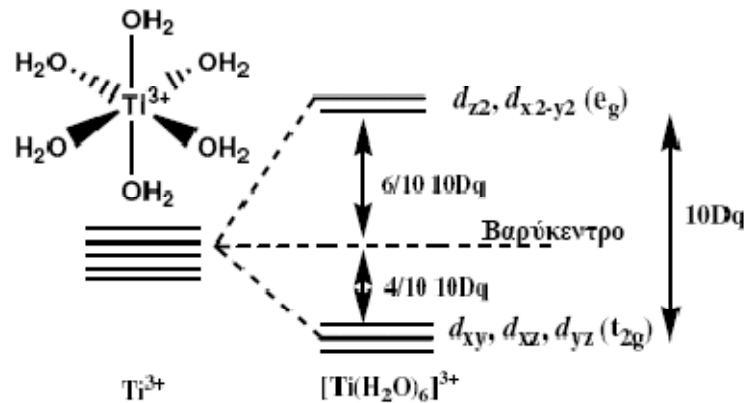
4.ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΟΡΑΤΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ

Θεωρία Κρυσταλλικού Πεδίου

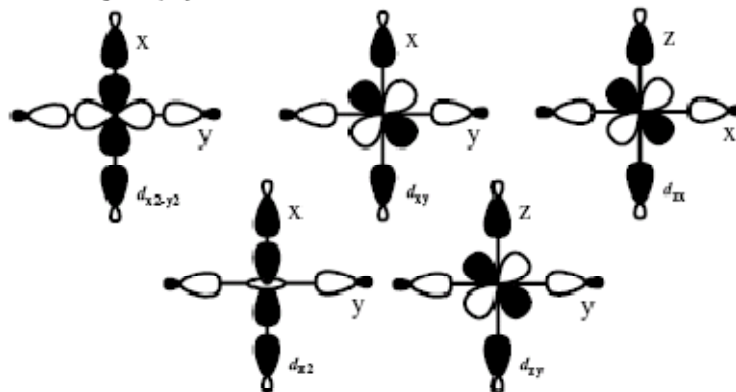
Οι απορροφήσεις που παρουσιάζουν τα μόρια στην περιοχή του ορατού-υπεριώδους προέρχονται από ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις μεταξύ των διαφόρων ενεργειακών επιπέδων των ηλεκτρονίων. Στην περιοχή του ορατού παρουσιάζονται κυρίως απορροφήσεις από μεταπτώσεις των d ή f ηλεκτρονίων. Για να μπορέσουμε να προβλέψουμε το φάσμα ορατού ενός μεταλλοϊόντος θα πρέπει να γνωρίζουμε τα ενέργεια των ηλεκτρονιακών επιπέδων. Η θεωρία κρυσταλλικού πεδίου αναπτύχθηκε για να εξηγήσει τις ιδιότητες των συμπλόκων ενώσεων των μετάλλων μεταπτώσεως. Μπορεί να προβλέψει ποιοτικά την ενέργεια των d τροχιακών κατά την δημιουργία των συμπλόκων ενώσεων και να εξηγήσει τις οπτικές και μαγνητικές τους ιδιότητες οι οποίες δεν μπορούσαν να εξηγηθούν από την σθενοδεσμική θεωρία. Η θεωρία αυτή παρουσιάζει αρκετά μειονεκτήματα λόγω του ότι δεν λαμβάνει υπ' όψιν τα τροχιακά του υποκαταστάτη αλλά επειδή είναι απλή σε σχέση με την θεωρία μοριακών τροχιακών χρησιμοποιείται αρκετά συχνά μαζί με την θεωρία μοριακών τροχιακών και ονομάζεται θεωρία πεδίου υποκαταστατών. Στην θεωρία κρυσταλλικού πεδίου γίνεται η υπόθεση ότι οι δεσμοί μεταξύ του μεταλλοϊόντος και των υποκαταστατών είναι ιοντικού χαρακτήρα. Σύμφωνα λοιπόν με αυτήν την θεωρία όταν τα τροχιακά των υποκαταστατών πλησιάζουν τα τροχιακά του μετάλλου τότε αυτά λόγω ηλεκτροστατικών απώσεων ανεβαίνουν σε ενέργεια. Ποια τροχιακά θα ανεβούν σε ενέργεια εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την κατεύθυνση από την οποία πλησιάζουν οι υποκαταστάτες και κατά συνέπεια την γεωμετρία του συμπλόκου. Για παράδειγμα ας θεωρήσουμε ένα οκταεδρικό σύμπλοκο όπως το $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Το τιτάνιο είναι στην $3+$ οξειδωτική κατάσταση και είναι d^1 σύστημα. Στο ελεύθερο ιόν τα d τροχιακά έχουν την ίδια ενέργεια είναι δηλαδή εκφυλισμένα.

Ορισμοί Ενεργειακών Όρων

a, b	Απλά εκφυλισμένα τροχιακά
e	Διπλά εκφυλισμένα τροχιακά
t	Τριπλά εκφυλισμένα τροχιακά
g	Τροχιακά συμμετρικά ως προς το κέντρο συμμετρίας
u	Τροχιακά μη συμμετρικά ως προς το κέντρο συμμετρίας



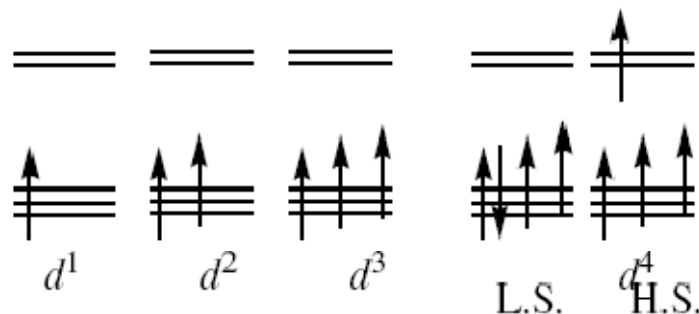
Διάσχιση των d τροχιακών που προκαλείται από τα μόρια νερού σε ένα οκταεδρικό μόριο



Τα d τροχιακά του μετάλλου και η διεύθυνση στην οποία τα τροχιακά του ατόμου οξυγόνου στο νερό κατευθύνονται προς το μεταλλοϊόν στο οκταεδρικής γεωμετρίας μόριο

Όταν οι έξι υποκαταστάτες πλησιάσουν το μεταλλοϊόν σε μία οκταεδρική διάταξη τότε τα d τροχιακά του μετάλλου τα οποία βρίσκονται στις διευθύνσεις x , y και z θα επηρεαστούν από τα τροχιακά του υποκαταστάτη και θα ανέβουν σε ενέργεια. Αυτά τα τροχιακά είναι τα d_{z^2} και $d_{x^2-y^2}$. Τα υπόλοιπα τροχιακά τα οποία έχουν λοβούς μεταξύ των καρτεσιανών αξόνων θα κατεβούν σε ενέργεια τόσο ώστε η συνολική ενέργεια να παραμένει σταθερή (βαρύκεντρο). Η διαφορά ενέργειας μεταξύ των τροχιακών που δημιουργείται από τους υποκαταστάτες ονομάζεται $10Dq$. Το ένα ηλεκτρόνιο του Ti^{3+} θα τοποθετηθεί στα τροχιακά χαμηλότερης ενέργειας τα t_{2g} . Με αυτόν τον τρόπο το μόριο κερδίζει ενέργεια ίση με $4/10 10Dq$ και αυτό ονομάζεται σταθεροποίηση κρυσταλλικού πεδίου. Το $10Dq$ δεν είναι το ίδιο για όλα τα μόρια και εξαρτάται από 1) το φορτίο του μετάλλου, μεγαλύτερο φορτίο μεγαλύτερο $10 Dq$, 2) το είδος του μετάλλου. Τα μεταλλοϊόντα της δεύτερης και τρίτης σειράς μεταπτώσεως έχουν 25% - 50% μεγαλύτερο $10Dq$ από τα αντίστοιχα της πρώτης σειράς, 3) την γεωμετρία του μορίου και των αριθμό των υποκαταστατών, για παράδειγμα το $10Dq$ οκταεδρικής ένωσης, ο αναμένεται να είναι τα $4/9$ του $10Dq$ μίας τετραεδρικής ένωσης, η οποία έχει το ίδιο μέταλλο και τους ίδιους υποκαταστάτες, 4) το είδος των ατόμων δοτών του υποκαταστάτη και ανάλογα με την ισχύ πεδίου την οποία έχουν

κατατάσσονται στην φασματοσκοπική σειρά: $\Gamma < \text{Br}^- < \text{S}_2^- < \text{SCN}^- < \text{Cl}^- < \text{N}_3^-$, $\text{F}^- < \text{ουρία}, \text{OH}^- < \text{οξαλικά}, \text{O}^{2-} < \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^- < \text{py}, \text{NH}_3 < \text{αίθυλενοδιαμίνη} < \text{διπυριδίνη}, \text{φαιναθρολίνη} < \text{NO}^{2-} < \text{CH}_3^-$, $\text{C}_6\text{H}_5^- < \text{CN}^- < \text{CO}$. Όταν το μόριο έχει ένα μόνο ηλεκτρόνιο τότε αυτό θα είναι ασύζευκτο και η ένωση παραμαγνητική ενός ηλεκτρονίου. Αυτό όμως δεν συμβαίνει πάντα όταν έχουμε περισσότερα από ένα ηλεκτρόνια.



Μέχρι και το d^3 σύστημα σε ένα οκτάεδρο τα ηλεκτρόνια γεμίζουν τα t_{2g} τροχιακά και είναι ασύζευκτα. Στο d^4 σύστημα το τέταρτο μπορεί να μπει είτε στα t_{2g} τροχιακά με ταυτόχρονη σύζευξη με ένα από τα ηλεκτρόνια (χαμηλού spin κατάσταση L.S.) είτε να πάει στα e_g τροχιακά (υψηλού spin κατάσταση H.S.). Το ποια κατάσταση θα προτιμήσει εξαρτάται από το $10Dq$. Μεγάλο $10Dq$ ευνοεί την L.S. κατάσταση λόγω του ότι η ενέργεια που χρειάζεται το ηλεκτρόνιο να πάει στα e_g τροχιακά είναι πολύ μεγαλύτερη από την ενέργεια που χρειάζεται για να συζευχθεί με ένα ηλεκτρόνιο. Εάν το $10Dq$ είναι μικρότερο από την ενέργεια σύζευξης τότε θα προτιμήσει την H.S. κατάσταση.

Φασματοσκοπία Ορατού και Ενεργειακά διαγράμματα

Το $10Dq$ μπορεί να βρεθεί από την με την φασματοσκοπία ορατού. Για παράδειγμα το $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ δίνει στο φάσμα ορατού μία κορυφή στα 510 nm. Η ενέργεια της κορυφής αυτής εκφράζει την ενέργεια που χρειάζεται το ηλεκτρόνιο από τα t_{2g} να μεταπηδήσει στα e_g τροχιακά και είναι ίση με το o ή $10Dq$ του μορίου. Το σύμπλοκο λοιπόν απορροφά στην περιοχή του πράσινου άρα το χρώμα του θα είναι το συμπληρωματικό δηλ. κόκκινο-βιολετί. Το o υπολογίζεται ως εξής.

$$\Delta_o = h\nu = hc/\lambda$$

$$\Delta_o = (6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})(2.998 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}) / (510 \times 10^{-9} \text{ m})$$

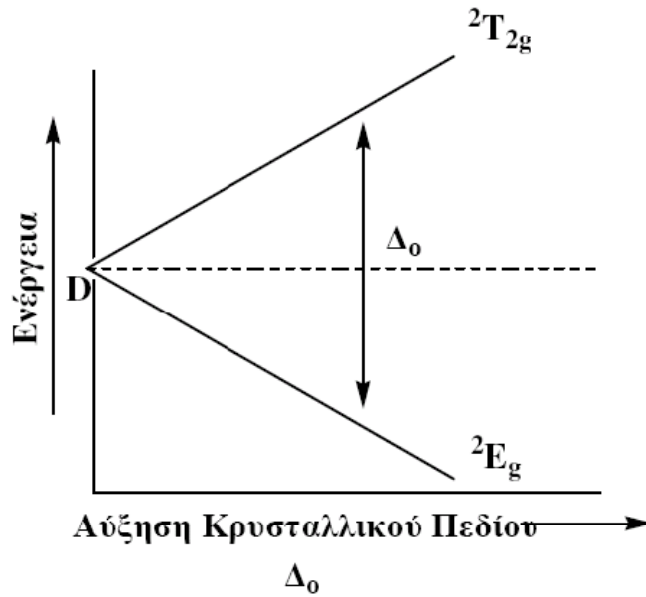
$$\Delta_o = 3.9 \times 10^{-19} \text{ J}\cdot\text{molecule}^{-1} = 230 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Η ένταση της μοριακής απορρόφησης σε ένα υλικό εξαρτάται από το αν μία ηλεκτρονιακή μετάπτωση είναι επιτρεπτή ή απαγορευμένη και αυτό καθορίζεται από τους κανόνες επιλογής οι οποίοι είναι.

1. Εάν η γεωμετρία του μορίου έχει κέντρο συμμετρίας τότε μεταπτώσεις από ένα κεντροσυμμετρικό τροχιακό σε ένα άλλο ίδιος συμμετρίας είναι απαγορευμένες.

2. Εάν ο αριθμός των ασύζευκτων ηλεκτρονίων αλλάζει κατά την ηλεκτρονιακή μετάπτωση, τότε η μετάπτωση είναι απαγορευμένη.

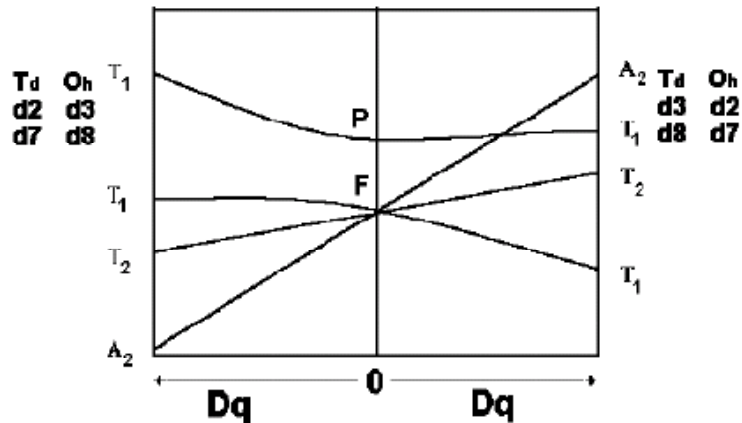
Εάν δεν ισχύει κανένας από τους παραπάνω περιορισμούς τότε η μετάπτωση είναι επιτρεπτή και η μοριακή απορρόφηση μίας τέτοιας κορυφής είναι μεταξύ 1000-100000. Τέτοιες μεταπτώσεις είναι οι μεταπτώσεις μεταφοράς φορτίου από τον υποκαταστάτη προς το μέταλλο ή αντίστροφα. Για παράδειγμα το βαθύ μοβ χρώμα των υπερμαγγανικών οφείλεται σε μεταπτώσεις μεταφοράς φορτίου από το οξυγόνο προς το μέταλλο. Στα οκταεδρικά μόρια τα οποία παρουσιάζουν κέντρο συμμετρίας οι $d-d$ μεταπτώσεις είναι απαγορευμένες λόγω του κανόνα συμμετρίας και έχουν ένταση από 1-20. Οι μεταπτώσεις αυτές εμφανίζονται λόγω του ότι οι δονήσεις του μορίου προκαλούν αποκλίσεις από την τέλεια οκταεδρική δομή. Στα τετραεδρικά μόρια όπου δεν έχουμε κέντρο συμμετρίας οι $d-d$ μεταπτώσεις είναι ισχυρότερες 100-1000. Εάν οι μεταπτώσεις είναι και spin απαγορευμένες τότε τα ιόντα έχουν ένα πολύασθενές χρώμα και η έντασή τους είναι από 0.01-1. Η σύζευξη του spin των ηλεκτρονίων με την τροχιακή στροφορμή κάνει αυτές τις μεταπτώσεις μερικώς επιτρεπτές. Τα H.S. σύμπλοκα του Μαγγανίου(II) είναι ένα παράδειγμα συμπλόκων στα οποία οι μεταπτώσεις είναι διπλά απαγορευμένες. Το Μαγγάνιο(II) είναι d^5 σύστημα και έχει όλα τα τροχιακά καταλυμένα από ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο. Οποιαδήποτε μετάπτωση θα προκαλέσει αλλαγή του spin και για αυτό τα οκταεδρικά σύμπλοκα το Mn(II) είναι σχεδόν άχρωμα-ασθενές ροζ. Τα τετραεδρικά σύμπλοκα έχουν ισχυρότερο χρώμα, κιτρινο-πράσινο. Όπως είδαμε προηγουμένως για τα d^1 μεταλλοϊόντα είναι αρκετό εύκολο να εξηγηθεί το φάσμα τους στο ορατό μια και έχουν μόνο μία μετάπτωση από τα t_{2g} στα e_g . Το ενεργειακό διάγραμμα των d^1 συμπλόκων φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Τα T_{2g} και E_g δείχνουν την συμμετρία των φασματικών όρων. Ο εκθέτης 2 στα αριστερά του φασματικού όρου είναι η πολλαπλότητα του spin και για το 1 ηλεκτρόνιο είναι:

$$\text{πολλαπλότητα} = 2 \times S + 1$$

όπου S το συνολικό ηλεκτρονιακό spin, $\frac{1}{2}$ για ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο. Όπως είπαμε και προηγουμένως μεταπτώσεις μεταξύ διαφορετικής πολλαπλότητας ενεργειακών καταστάσεων είναι απαγορευμένες. Αυξάνοντας τον αριθμό των ηλεκτρονίων αυξάνεται κατά πολύ ο αριθμός των καταστάσεων στις οποίες αυτά μπορούν να βρεθούν τα ηλεκτρόνια και τα πράγματα γίνονται αρκετά πολύπλοκα. Στο παρακάτω διάγραμμα (Orgel) φαίνονται οι ενέργειες των ηλεκτρονιακών καταστάσεων για τα d^2, d^3, d^7, d^8 ιόντα σε οκταεδρικό και τετραεδρικό πεδίο.



Από τα διαγράμματα αυτά μπορούμε να υπολογίσουμε τον αριθμό των κορυφών τις οποίες αναμένουμε καθώς και από τα φάσματα ορατού να υπολογίσουμε το $10Dq$. Η βασική κατάσταση είναι η χαμηλότερης ενέργειας ηλεκτρονιακή κατάσταση. Αν λοιπόν έχουμε ένα οκταεδρικό μόριο με το ιόν στην d^2 ή d^7 ή ένα τετραεδρικό μόριο με το ιόν στην d^8 ή d^3 ηλεκτρονιακή κατάσταση τότε αναμένουμε τρεις μεταπτώσεις τις $T_1(F) \rightarrow T_2(F)$, $T_1(F) \rightarrow T_1(P)$ και $T_1(F) \rightarrow A_2(F)$. Συνήθως τα διαγράμματα τα οποία χρησιμοποιούμε για να προσδιορίσουμε το $10Dq$ είναι τα διαγράμματα Tanabe-Sugano.

5. ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Το Θεωρητικό Υπόβαθρο της Μαγνητοχημείας

Η παρουσία ασύζευκτων ηλεκτρονίων στα μόρια προσδίδει σ'αυτά μαγνητικές ιδιότητες που είναι πολύ χρήσιμες για τον προσδιορισμό της ηλεκτρονικής δομής τους. Για τον λόγο αυτό, η μαγνητοχημεία παίζει ένα σημαντικό ρόλο για την ανάπτυξη της γνώσης μας σχετικά με την ηλεκτρονική δομή των μεταβατικών στοιχείων. Επιταχυνόμενα φορτία –για παράδειγμα, ηλεκτρόνια- παράγουν μαγνητικό πεδίο κάθετο ως προς τη διεύθυνση της κίνησης τους. Ένα ζεύγος ηλεκτρονίων ενός μορίου δεν παρουσιάζει καθαρή μαγνητική ροπή γιατί τα ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν το ίδιο τροχιακό οφείλουν να έχουν ίση και αντίθετη στροφορμή, έτσι τα επί μέρους μαγνητικά πεδία είναι ίσα και αντίθετα ταυτόχρονα. Εφαρμόζοντας ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο σ' ένα τέτοιο ηλεκτρονικό ζεύγος έχουμε μείωση της ταχύτητας με την οποία κινείται το ένα ηλεκτρόνιο και αύξηση της ταχύτητας με την οποία κινείται το άλλο. Με τον τρόπο αυτό, της εφαρμογής δηλαδή του μαγνητικού πεδίου, προκαλούμε ένα πραγματικό μαγνητικό δίπολο στο ηλεκτρονικό ζεύγος. Είναι εύκολο να αποδείξει κανείς ότι η διεύθυνση του διπόλου αυτού είναι τέτοια ώστε να αντιτίθεται στο εφαρμοζόμενο πεδίο. Στη περίπτωση ενός ασύζευκτου ηλεκτρονίου, έχουμε την παρουσία ενός συνεχούς μαγνητικού πεδίου γιατί δεν υπάρχει το δεύτερο ηλεκτρόνιο με ίση και αντίθετη στροφορμή που θα το αναιρέσει. Έτσι, μόρια με μονήρη ηλεκτρόνια διαθέτουν μαγνητικά δίπολα σε μόνιμη βάση. Εφαρμόζοντας ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο σ' ένα δίπολο, αυτό τείνει να το προσανατολίσει με τις γραμμές του πεδίου και αυξάνει την τιμή του πεδίου γύρω του. Το δίπολο που σχετίζεται με ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο, είναι κατά μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερο από το επαγόμενο δίπολο που δημιουργείται από ένα εξωτερικό πεδίο σ' ένα ζεύγος ηλεκτρονίων. Ο συνδυασμός των φαινομένων του επαγόμενου μαγνητισμού, του διαμαγνητισμού (diamagnetism), και του μόνιμου μαγνητισμού από τα ασύζευκτα ηλεκτρόνια, του παραμαγνητισμού (paramagnetism), έχει σαν αποτέλεσμα την άσκηση δύναμης σ'ένα υλικό όταν αυτό τοποθετηθεί σ'ένα μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο. Η αντίθεση προς το επιβαλλόμενο πεδίο λόγω του διαμαγνητικού φαινομένου έχει σαν αποτέλεσμα την άπωση του δείγματος από το πεδίο (το δείγμα τείνει να μετακινηθεί προς την κατεύθυνση των περιοχών χαμηλότερης ισχύος του εφαρμοζόμενου πεδίου), ενώ το παραμαγνητικό φαινόμενο έχει σαν αποτέλεσμα την έλξη του δείγματος προς περιοχές υψηλότερης ισχύος πεδίου. Η συνολική δύναμη ανά μονάδα ποσότητας υλικού που ασκείται στο δείγμα είναι ανάλογη της ισχύος του εφαρμοζόμενου πεδίου και της κλίσης (gradient) του πεδίου. Αυτό μπορεί να εκφραστεί μαθηματικά με την εξίσωση:

$$\frac{dF}{dm} = H \cdot \chi \cdot \frac{dH}{dx}$$

όπου F = η δύναμη που ασκείται στο δείγμα, m = η μάζα του δείγματος, H = εφαρμοζόμενο πεδίο, x = η απόσταση και χ = ειδική επιδεκτικότητα. Είναι πολύ συνηθισμένο στη Χημεία να χρησιμοποιούμε το mole σαν μονάδα μάζας, κι έτσι η επιδεκτικότητα αναφέρεται πλέον σαν μοριακή επιδεκτικότητα. Η μέτρηση της απόλυτης επιδεκτικότητας είναι αρκετά πολύπλοκη και σύνθετη διαδικασία. Ευτυχώς, αρκετές πειραματικές μέθοδοι είναι ικανές να μας βοηθήσουν στη μέτρηση της επιδεκτικότητας πειραματικών δειγμάτων σε σύγκριση με διαθέσιμα πρότυπα μέτρησης (standards). Οι περισσότερες μέθοδοι βασίζονται στην ολοκλήρωση της παραπάνω εξίσωσης η οποία μας δίδει:

$$F = \frac{A}{2} \cdot \chi \cdot (H^2 - H_0^2)$$

όπου A η περιοχή διατομής του δείγματος και H , H_0 , είναι το κατώτερο και ανώτερο όριο της ισχύος του πεδίου του πειράματος από το δείγμα. Έτσι, ζυγίζοντας μία γνωστή ένωση (πρότυπο) και το άγνωστο δείγμα κάτω από τις ίδιες συνθήκες γεωμετρίας και πεδίου αντικαθιστώντας τους αγνώστους στην εξίσωση μπορούμε να προσδιορίσουμε την επιδεκτικότητα του άγνωστου δείγματος. Οι διαμαγνητικές επιδεκτικότητες των ατόμων δεν αλλάζουν πολύ με την αλλαγή του μοριακού περιβάλλοντος και μπορούμε να βρούμε τις τιμές τους από πίνακες. Η μοριακή διαμαγνητική επιδεκτικότητα είναι απλά το άθροισμα των επί μέρους ατομικών διαμαγνητικών επιδεκτικότητων και η συνολική επιδεκτικότητα είναι το άθροισμα των παραμαγνητικών και διαμαγνητικών συνεισφορών. Η παραμαγνητική επιδεκτικότητα βρίσκεται εύκολα με την απλή αφαίρεση :

$$\chi_{para} = \chi_{tot} - \chi_{dia}$$

Το κλειδί για την κατανόηση της σχέσης μεταξύ της μακροσκοπικής επιδεκτικότητας και της μικροσκοπικής ηλεκτρονικής δομής των ατόμων απορρέει από την εμπειρική παρατήρηση του Pierre Curie ότι η μαγνητική επιδεκτικότητα πολλών υλικών μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα με την απόλυτη θερμοκρασία :

$$\chi_{para} = C/T \quad (1)$$

όπου C = η σταθερά Curie. Αυτή η εξίσωση έχει δείχθει ότι προκύπτει από τον ανταγωνισμό μεταξύ της κανονικής διάταξης των μοριακών μαγνητικών ροπών στο εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο και της αταξίας από την θερμική κίνηση. Η ενέργεια ενός τυπικού μαγνητικού πεδίου σε

εργαστηριακή κλίμακα είναι περίπου 1cm^{-1} , ενώ η θερμική ενέργεια σε θερμοκρασία δωματίου είναι περίπου 100cm^{-1} . Από την θεωρητική επεξεργασία του μοντέλου αυτού προκύπτει η εξίσωση:

$$C=N.(\mu^2/3kT) \quad (2)$$

όπου μ = η μοριακή μαγνητική διπολική ροπή. Με αντικατάσταση της σχέσης 1 στην εξίσωση 2 έχουμε :

$$\chi_{para}=N.(\mu^2 / 3kT)$$

Έτσι η σταθερά του Curie μας δίνει τον συνδετικό κρίκο μεταξύ της πειραματικής μετρούμενης χ και της μοριακής ιδιότητας μ . Το σύνολο των διάφορων κινήσεων των ασύζευκτων ηλεκτρονίων είναι τα αίτια που προκαλούν τη μαγνητική διπολική ροπή. Για τις ανάγκες του παρόντος συγγράμματος οι πιο σημαντικές κινήσεις είναι η περιστροφή των ηλεκτρονίων γύρω από τους άξονές τους και η κίνηση των ηλεκτρονίων γύρω από τους πυρήνες. Σε περιπτώσεις όπου δεν έχουμε τροχιακό εκφυλισμό στη βασική κατάσταση, τα ηλεκτρόνια δε μπορούν να μετακινηθούν κατά τρόπο ανεξάρτητο το ένα από το άλλο και συνεπώς δεν υπάρχει τροχιακή συνεισφορά στη μαγνητική ροπή (λέμε ότι η τροχιακή συνεισφορά έχει εξουδετερωθεί (quenched)). Αυτό συμβαίνει στην περίπτωση με υψηλού σπιν d^5 ιόντα και με όλες τις διαμορφώσεις που έχουν μια βασική κατάσταση A μέσα σ'ένα πεδίο υποκαταστατών, όπως για d^3 και d^8 σε Oh πεδίο και d^2 , d^7 μέσα σε Td πεδίο. Στις περιπτώσεις αυτές, η μαγνητική ροπή υπολογίζεται με ακρίβεια από την αποκαλούμενη μόνο-σπιν (spin only) εξίσωση:

$$\mu_s=2[S(S+1)]^{1/2} \quad (3)$$

$S=n/2$, όπου n ο αριθμός των ασύζευκτων ηλεκτρονίων. Οι ροπές που δίνονται από τις παραπάνω εξισώσεις είναι σε μονάδες μαγνητόνης Bohr (BM). Εάν η βασική κατάσταση του μορίου είναι τροχιακά εκφυλισμένη υπάρχει τροχιακή συνεισφορά στη μαγνητική ροπή. Στην περίπτωση αυτή έχουμε δυο δυνατές ακραίες περιπτώσεις. Η πρώτη είναι όταν η ενέργεια σύζευξης σπιν-τροχιάς είναι πολύ μικρότερη από την διαθέσιμη θερμική ενέργεια. Στην περίπτωση αυτή, όλα τα δυνατά επίπεδα J είναι κατειλημμένα με ισοδύναμο τρόπο, και η ροπή δίνεται από τη σχέση :

$$\mu_{L+S}=[4S(S+1)+L(L+1)]^{1/2}$$

Όταν η ενέργεια σύζευξης σπιν-τροχιάς είναι μεγαλύτερη από την θερμική ενέργεια, η βασική κατάσταση είναι αυτή με την μικρότερη (λιγότερο από ημισυμπληρωμένη στοιβάδα) ή μεγαλύτερη (περισσότερο από ημισυμπληρωμένη στοιβάδα) τιμή J. Στις περιπτώσεις αυτές η ροπή δίνεται από την εξίσωση:

$$\mu_J = g [J(J+1)]^{1/2}$$

Ο συντελεστής g είναι ο γυρομαγνητικός λόγος και η τιμή του δίνεται από την εξίσωση :

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Βλέπουμε εύκολα ότι όταν $L = 0$ (περίπτωση μονο-σπιν), $g = 2$.

Μαγνητικές ιδιότητες των ενώσεων 3d

Οι προηγούμενες εξισώσεις για την μ μας επιτρέπουν τον προσδιορισμό του αριθμού ασύζευκτων ηλεκτρονίων σε ένα μόριο. Για παράδειγμα, για $S=n/2$, η εξίσωση 3 μας δίνει τις τιμές μ που δίνονται στον παρακάτω πίνακα. Είναι πλέον ξεκάθαρο ότι ιόντα με βασικές καταστάσεις A βρίσκονται σε εξαιρετική συμφωνία με τις τιμές μονο-σπιν. Οι διαμορφώσεις που έχουν αριθμό ηλεκτρονίων μικρότερο από αυτό της ημισυμπληρωμένης στοιβάδας (d^5), ακόμα και όταν έχουν εκφυλισμένες βασικές καταστάσεις βρίσκονται επίσης σε καλή συμφωνία, αλλά αυτό είναι τυχαίο. Εκτός από την τροχιακή συνεισφορά της βασικής κατάστασης J στη μαγνητική ροπή υπάρχει και μια επιπλέον συνεισφορά προερχόμενη από τις διεγερμένες καταστάσεις. Η συνεισφορά αυτή λαμβάνεται υπ' όψη μέσω της εξίσωσης:

$$\mu_{\text{obs}} = \left(1 - \frac{\alpha\lambda}{Dq} \right)$$

όπου α = σταθερά, λ = η σταθερά σύζευξης τροχιακού-σπιν, και Dq = η διάσχιση Κρυσταλλικού Πεδίου. Λόγω του ότι το πρόσημο του λ είναι θετικό για λιγότερο από ημισυμπληρωμένες στοιβάδες (βασική κατάσταση είναι αυτή με το μικρότερο J) και αρνητικό για περισσότερο από ημισυμπληρωμένες στοιβάδες (βασική κατάσταση είναι αυτή με το μεγαλύτερο J), η συνεισφορά

της διεγερμένης κατάστασης αναιρεί την τροχιακή συνεισφορά της βασικής κατάστασης για τις πρώτες και την αυξάνει για τις δεύτερες. Από την παραπάνω εξίσωση φαίνεται επίσης ότι ο διορθωτικός ρόλος της διεγερμένης κατάστασης καθίσταται λιγότερο σημαντικός για μεγάλες τιμές Dq . Αυτό εξηγεί το γεγονός ότι η θετική απόκλιση από την μ_s για τις περισσότερο από ημισυμπληρωμένες στοιβάδες είναι μεγαλύτερη σε σύμπλοκα Td συμμετρίας από ότι σε Oh σύμπλοκα.

**Μόνο σπιν και πειραματικά προσδιορισθείσες ροπές για μερικά σύμπλοκα
ίοντα d3 ηλεκτρονικής διαμόρφωσης**

Metal Complex	n	μ_s (BM)	μ_{obs} (BM)
$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	1	1,73	1,75
$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	2	2,83	2,80
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	3	3,87	3,88
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	4	4,90	4,93
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	5	5,92	5,40
$[\text{CoF}_6]^{3-}$	4	4,90	4,26
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	3	3,87	4,85
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	3	3,87	4,59
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	2	2,83	2,83
$[\text{NiCl}_4]^{2-}$	2	2,83	3,80
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	1	1,73	1,75

Οι μαγνητικές ιδιότητες των συμπλόκων μπορεί και είναι πάρα πολύ χρήσιμες για τον προσδιορισμό μικρών λεπτομερειών της ηλεκτρονικής δομής και της στερεοχημείας τους. Αυτό μπορεί να το διαπιστώσει κανείς δια μέσου της θεώρησης των μαγνητικών ιδιοτήτων μερικών συμπλόκων του Νικελίου. Ας πάρουμε για παράδειγμα το σύμπλοκο $[\text{Ni}(\text{Py})_4][\text{ClO}_4]_2$. Κάτω από ελαφρά διαφοροποιημένες μεθόδους παρασκευής απομονώνονται δύο σύμπλοκα με ακριβώς την ίδια σύσταση. Το ένα είναι κίτρινο και διαμαγνητικό και το άλλο είναι μπλε με μαγνητική ροπή 2.9 BM. Στο μπλε σύμπλοκο μπορεί να αποδοθεί μια Oh δομή με κάποια σιγουριά. Από την άλλη μεριά το κίτρινο σύμπλοκο μοιάζει περισσότερο να έχει επίπεδη τετραγωνική δομή όπου τα υπερχλωρικά ιόντα δεν βρίσκονται στη σφαίρα συναρμογής. Όμως γεωμετρίες με αριθμό συναρμογής πέντε (με ένα μόνο συναρμοσμένο υπερχλωρικό ιόν σαν υποκαταστάτη) δεν μπορούν να αποκλειστούν μόνο βάση των παραπάνω μαγνητικών δεδομένων. Το σύμπλοκο $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ είναι διαμαγνητικό και επίπεδης τετραγωνικής γεωμετρίας. Το ανάλογο σύμπλοκο με τον ογκώδη

υποκαταστάτη της τρικυκλοεξυλοφωσφίνης έχει μια μαγνητική ροπή της τάξης των 3.5 BM, που σημαίνει αντίστοιχα τετραεδρική δομή. Σε ενδιάμεσες περιπτώσεις με λιγότερο ογκώδεις υποκαταστάτες, η επίπεδη τετραγωνική και η τετραεδρική δομή βρίσκονται σε ισορροπία μέσα σε διάλυμα. Μαγνητικές μετρήσεις είναι επίσης πάρα πολύ χρήσιμες για την μελέτη των καταστάσεων σπιν των μεταλλοπρωτεϊνών.

Μέτρηση μαγνητικής επιδεκτικότητας με την μέθοδο Evans

Ζυγίζουμε έναν καθαρό και στεγνό NMR σωλήνα (5mm εξωτερική διάμετρος) σε έναν αναλυτικό ζυγό (ακρίβεια 0.1 mg ή 0.01 mg αν είναι δυνατόν). Προσθέτουμε 6-12 mg ουσίας μέσα στο σωληνάκι και το ζυγίζουμε ξανά για να προσδιορίσουμε την ακριβή ποσότητα στερεού. Μέσα σε τριχοειδή σωληνάκι τοποθετούμε διαλύτη και σφραγίζουμε το πάνω μέρος χρησιμοποιώντας φλόγα. Τοποθετούμε τον κλεισμένο τριχοειδή μέσα στον σωλήνα NMR ώστε να στηρίζεται στον πυθμένα. Με μία σύριγγα προσθέτουμε ακριβώς 0.500 mL διαλύτη και αφού σκεπάσουμε τον σωλήνα, τον κουνάμε απαλά ώστε να διαλυθεί το στερεό. Στη συνέχεια καταγράφουμε το NMR φάσμα του διαλύματος. Για διαλύτη CDCl_3 θα πρέπει να εμφανιστούν δύο κορυφές με δ γύρω από τα 7 ppm. Η μία από τις κορυφές οφείλεται στο διαλύτη μέσα στον τριχοειδή και η άλλη οφείλεται στο διαλύτη που είναι μετατοπισμένο λόγω της επίδρασης από τα παραμαγνητικά μόρια του ουσίας. Προσδιορίζουμε την χημική μετατόπιση και μετράμε την διαφορά τους σε hertz. Η μαγνητική επιδεκτικότητα του δείγματος υπολογίζεται από την μάζα του στερεού, τον όγκο του διαλύτη, την διαφορά χημικών μετατοπίσεων ν μεταξύ των δύο κορυφών και την ραδιοσυχνότητα του οργάνου. Επειδή το φασματοφωτόμετρο Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού που θα καταγράψει το σήμα περιέχει υπεραγωγίμο μαγνήτη, δευτεριωμένο χλωροφόρμιο πρέπει να χρησιμοποιηθεί ώστε να γίνει το locking του οργάνου. Η μαγνητική επιδεκτικότητα (γραμμομοριακή) χ_M υπολογίζεται από την σχέση:

$$\chi_M = (4\pi/3) \Delta\nu / (Q \nu_I C)$$

Θεωρώντας $Q=2$ για υπεραγωγίμο μαγνήτη, C η συγκέντρωση του δείγματος και ν_I είναι η ραδιοσυχνότητα του φασματοφωτόμετρου σε hertz. Σε περίπτωση άλλου διαλύτη όπως D_2O προσθέτουμε μέσα στο διάλυμα μια ένωση με χαρακτηριστικές κορυφές στο ^1H NMR όπως η tert-βούτυλοαλκοόλη.

Μέτρηση μαγνητικής επιδεκτικότητας με την μέθοδο Inverse Gouy

Χρησιμοποιούμε μικρά σωληνάκια Gouy τα οποία έχουμε καθαρίσει καλά και ξηράνει με ακετόνη αποφεύγοντας να τα σκουπίσουμε με χαρτί ή άλλη πετσέτα γιατί έτσι αυξάνεται ο στατικός ηλεκτρισμός που επηρεάζει σημαντικά τη μαγνητική μέτρηση. Αρχικά προσδιορίζεται εκ νέου η σταθερά του μαγνητικού ζυγού C_{Ball} , χρησιμοποιώντας εμπορικό πρότυπο διάλυμα με γνωστές τιμές C_{tube} , R_{0st} .

$$C_{Ball} = C_{tube} / (R_{st} - R_{0st})$$



Το σωληνάκι Gouy ζυγίζεται πρώτα στον αναλυτικό και έπειτα στον μηδενισμένο μαγνητικό ζυγό από όπου οι μάζες m και R_0 καταγράφονται. Στη συνέχεια προσθέτουμε 5-10 mg στερεού και ζυγίζουμε στον αναλυτικό ζυγό ώστε να προσδιορίσουμε την ακριβή μάζα του m_1 του στερεού. Κατόπιν προσθέτουμε 0.200 mL διαλύτη, ζυγίζουμε στον αναλυτικό ζυγό προσδιορίζοντας έτσι την μάζα m_0 του διαλύτη. Ανακατεύουμε ελαφρά ώστε το στερεό να διαλυθεί πλήρως, και παίρνουμε την μέτρηση R στον μαγνητικό ζυγό. Η τιμή R αποτελεί αλγεβρικό άθροισμα των μαγνητικών μαζών του διαλύτη, του στερεού και του σωλήνα Gouy. Αλλά από τις μαγνητικές επιδεκτικότητας που μπορούν να υπολογιστούν εμείς ενδιαφερόμαστε για εκείνη του στερεού, και την βρίσκουμε βασιζόμενοι στην μαθηματική εξίσωση:

$$\chi_s = [m_1 / (m_1 + m_0)] \times \chi_g + [m_0 / (m_1 + m_0)] \times \chi_0$$

Για να υπολογίσουμε την μαγνητική επιδεκτικότητα του διαλύτη χ_0 , ξεκινάμε πάλι την ίδια διαδικασία όπως για την μέτρηση της χ_s χωρίς όμως να προσθέσουμε το στερεό.

$$\chi_s(\text{ή } \chi_0) = C_{\text{Ball}} \times (R - R_0) / (10^9 \text{ A ds})$$

ds πυκνότητα σε g/cc³
A=0.08245 cm² = η εσωτερική διάμετρο σωλήνα Gouy

Η χ_g που προσδιορίζεται με αυτήν την μέθοδο είναι μαγνητική επιδεκτικότητα ανά γραμμάριο και για να την μετατρέψουμε σε γραμμομοριακή μαγνητική επιδεκτικότητα χ_M , πολλαπλασιάζουμε με το Μοριακό Βάρος(MW).

$$\chi_M = \chi_g \times MW$$

Η μαγνητική επιδεκτικότητα με την μέθοδο Gouy μπορεί εύκολα να προσδιοριστεί για δείγματα που βρίσκονται σε στερεή κατάσταση χρησιμοποιώντας στερεά πρότυπα, κονιοποιώντας και πακετάροντας αρκετές φορές το δείγμα. Και σε αυτήν την περίπτωση ζυγίζουμε την μάζα μέσα και έξω από τον μαγνητικό ζυγό, μετράμε το ύψος μόνο για το πακεταρισμένο μέρος του σωλήνα l, και υπολογίζουμε την μαγνητική επιδεκτικότητα από τη σχέση:

$$\chi_g = [C_{\text{Ball}} \times l \times (R - R_0) / (10^9 \times m)]$$

Η χ_g που προσδιορίζεται με αυτήν την μέθοδο είναι μαγνητική επιδεκτικότητα ανά γραμμάριο και για να την μετατρέψουμε σε γραμμομοριακή μαγνητική επιδεκτικότητα χ_M , πολλαπλασιάζουμε με το Μοριακό Βάρος(MW)

$$\chi_M = \chi_g \times MW$$

Παρασκευή δειγμάτων για μαγνητικές μετρήσεις σε στερεή κατάσταση.

Η μαγνητική συμπεριφορά των συμπλόκων του χαλκού θα μελετηθεί με την μέθοδο Inverse Gouy. Αρχικά πρέπει να γίνει η βαθμονόμηση του ζυγού με τη πρότυπη ουσία $\text{HgCo}(\text{SCN})_4$. Για το σκοπό αυτό πρέπει να μετρηθούν οι πιο κάτω παράμετροι:

1. R_0 η ένδειξη του ζυγού με άδειο το σωλήνα
2. R η ένδειξη του ζυγού στο σωλήνα με τη πρότυπη ουσία
3. m η μάζα της πρότυπης ουσίας (g)
4. l το ύψος της πρότυπης ουσίας στο τριχοειδή σωλήνα (cm).

Στη συνέχεια ακολουθούν η μετρήσεις των συμπλόκων του χαλκού στη στερεά φάση όπου όπως και στη βαθμονόμηση πρέπει να μετρηθούν οι πιο κάτω παράμετροι:

1. R_0 η ένδειξη του ζυγού με άδειο το σωλήνα
 2. R η ένδειξη του ζυγού στο σωλήνα με την υπο εξέταση ουσία
 3. m η μάζα της υπο εξέταση ουσίας (g)
- l το ύψος της υπο εξέταση ουσίας στο τριχοειδή σωλήνα (cm).

Εξισώσεις για υπολογισμό της μαγνητικής ροπής με την μέθοδο Evans (NMR)

$X_M = (477) \Delta\nu / (Q\nu_I c)$ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) μοριακή μαγνητική επιδεκτικότητα
 $\Delta\nu$ (hertz) διαφορά συχνότητας μεταξύ της μετατοπισμένης κορυφής και της κορυφής του καθαρού διαλύτη
 Q παράγοντα ο οποίος εξαρτάται από τον τύπο του μαγνήτη, 1 για ηλεκτρομαγνήτη και 2 και υπεραγωγίμο μαγνήτη.
 ν_I (hertz) η συχνότητα των ραδιοκυμάτων του οργάνου
 c (mol l^{-1}) η συγκέντρωση της ουσίας.
 $X_M = X_M - X_{\text{dia}}$ (X_M η διορθωμένη μαγνητική επιδεκτικότητα, X_{dia} οι διαμαγνητικές διορθώσεις του μορίου)
 $\mu(\text{BM}) = \sqrt{8X_M T}$ μαγνητική ροπή, T η θερμοκρασία σε Kelvin
 $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ n ο αριθμός των ηλεκτρονίων

Εξισώσεις για υπολογισμό της μαγνητικής ροπής με την μέθοδο Inverse Gouy

Στερεό

C_{Bal} για στερεό θα υπολογιστεί από την παρακάτω εξίσωση για υλικό με γνωστό X_g
 $X_g = C_{\text{Bal}}(R - R_0) / (10^9 m)$ επιδεκτικότητα μάζας για μέτρηση στερεού
 $X_s = C_{\text{Bal}}(R - R_0) / (10^9 A d_s)$ επιδεκτικότητα μάζας
 R η ένδειξη του μαγνητικού ζυγού για το σωληνάκι με ουσία
 R_0 η ένδειξη του μαγνητικού ζυγού για το σωληνάκι χωρίς ουσία
 A η επιφάνεια της βάσεως του σωλήνα (cm^2)
 d_s η πυκνότητα του διαλύματος (g cm^{-3})
 m μάζα δείγματος
 l μήκος που καταλαμβάνει το δείγμα στον σωλήνα

