

Botlik Bence Béla, Debreczeni Dorina, Forman Ferenc

A kristálytérelmélet alkalmazása az oktatásban

A Nemzetközi Kémiai Torna egyik feladatának bemutatása

A Nemzetközi Kémiai Torna (International Chemistry Tournament) egy középiskolásoknak szóló angol nyelvű tudományos vitaverseny, melyen a versenyzőknek 12 nyílt végű kémiai problémára kell megoldást találniuk, illetve a megoldásaikat a versenyen előadni, és a többi csapat kritikájára reflektálni (a Tornáról az előző szám Versenyhíradó rovatában olvashatók további részletek). Cikkünkben az idei verseny egyik feladatáról, a feladatra az egyik magyar csapat által adott megoldásról, és annak a középiskolai kémiaoktatásban való felhasználhatóságáról értekezünk. A feladat szövege magyarra fordítva így szól:

„A ligandumok spektrokémiai sora egy olyan lista, melyen a ligandumok aszerint vannak sorba állítva, hogy a komplexeikben mekkora d-pálya-felhasadást (kristálytér-felhasadást) okoznak. A különböző komplexekben tapasztalt felhasadás eltérő mértéke azt eredményezi, hogy a komplexek színe eltérő lesz. Példaként említve, a jodidion egy kis felhasadást okozó gyenge terű ligandum, míg a cianidion egy nagy felhasadást okozó, erős terű ligandum. Javasolj egy olyan kísérletet, amely középiskolás diákok által 90 perc alatt elvégezhető, a kivitelezése olcsó, és legalább négy ligandum felhasználásának segítségével illusztrálja a ligandumok spektrokémiai sorát! Elemezd, hogy vajon helytálló-e a ligandumok erősségének összehasonlítása a vizsgált komplexekben!” (A teljes idei feladatsor angol nyelven megtalálható az alábbi linken: <http://ichto.org/en/problems/>.)

Azért ezt a feladatot választottuk bemutatásra, mert kiváló lehetőséget biztosít a középiskolai és egyetemi kémia tananyag összekapcsolására, számos gyakorlati készség és képesség fejlesztésére, illetve jó néhány olyan téma érintőleges bemutatására, amelyek nincsenek benne a középiskolai tananyagban, azonban az érdeklődő diákok számára hasznos lehet az ismeretük. Az alábbiakban azt kívánjuk demonstrálni, hogy – elsősorban kémia tagozatos, végzős diákok számára – szakköri szinten az elméletnek helye van a középiskolai oktatásban.

A kristálytérelmélet egy roppant egyszerű alapfeltevésekre épülő, ám annál hasznosabb elmélet az átmenetifém-komplexek tulajdonságainak leírására. Az elmélet, a részletesebb megértést kínáló ligandumtér-elmélettel együtt, egyetemi szinten számos téma kapcsán előkerül (molekuláris szimmetria, kötéselmélet, átmenetifémek kémiája, ritkaföldfémek kémiája, spektroszkópiai eljárások), azonban a középiskolai oktatásból méltánytalanul kimarad.

A modell legnagyobb előnye abban rejlik, hogy egyszerűsége ellenére is gyakran meglepően pontos eredményeket ad, és kézzelfogható módon magyarázza meg az átmenetifém-komplexek számos jellemzőjét, például színét, mágneses tulajdonságait, illetve elektronszerkezetét. A modellről Lázár István részletes, középiskolások számára is könnyen érthető összefoglalója az alábbi linken olvasható: <http://www.chem.science.unideb.hu/Oktatas/TKBE0201/TKBE0201krist.pdf>

A problémára az alábbi megoldást készítette az egyik magyar csapat (Hungarian Team Red):

A megoldás megközelítése – Elkészítjük egy átmenetifémion négy különböző komplexének vizes oldatát, majd az oldatok színe alapján megállapítjuk a komplementer színüket. A komplementer színhez tartozó fény hullámhosszát megbecsülve kiszámítjuk az elnyelt foton energiáját, amely megegyezik a komplexben tapasztalható kristálytérfelhasadás (Δ) értékével. Ez alapján pedig a négy ligandumot a megfelelő spektrokémiai sorrendbe állítjuk.

A választott megoldás indoklása – Egy 3d fémiont kell választanunk, mivel ezek toxicitása viszonylag alacsony, és megtalálhatóak középiskolai laborokban. Lehetőleg $3d^{1-3}$ vagy $3d^{8-9}$ elektronkonfigurációjú iont kell választanunk, mert ebben az esetben az alacsony és magas spinszámú konfigurációk között nincs különbség, valamint négy különböző ligandumot, melyek komplexei a fémionnal azonos geometriájú komplexeket alkotnak, és standard körülmények között vizes oldatban stabilak. Kritérium még, hogy szabad szemmel is könnyű legyen megkülönböztetni a komplexek színeit, hiszen a középiskolás diákok számára csakis így kivitelezhető a kísérlet (spektrofotométer hiányában).

Az általunk talált négy nikkell(II)-komplex eleget tesz a feladat minden kritériumának: a nikkell(II)-hexaakva, hexaammin, etilén-diamin (en) és a 2,2'-bipiridin (bipy) komplexei meglehetősen nagy stabilitási állandóval és jól megkülönböztethető, élénk színekkel rendelkeznek. A

komplexek azonos elektronkonfigurációval (d^8) és geometriával (oktaéderez) rendelkeznek. A kísérlet viszonylag olcsó, egy diák részére kb. 800 forintba kerül (pillanatnyi árakon számolva, a legkisebb kiszereleket megvásárolva).

Kísérlet – A későbbi ellenőrzés céljából a lemérendő oktaéderez komplexek várható színét és abszorpciós maximumát irodalmi adatok alapján feljegyeztük.

1. A komplexek szintézise

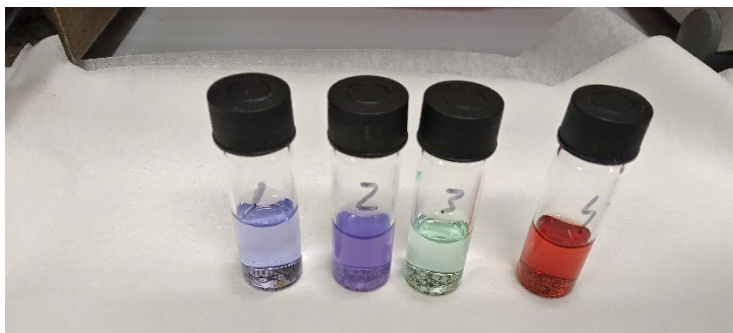
Komplex	Δ / cm^{-1}	Elyelt fény hullámhossza	Komplex színe	Komplex-stabilitási állandó ($\log \beta$)
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	13800	720 nm	világoszöld	–
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	17500	570 nm	sötétkék	8,7
$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	18300	545 nm	sötétlila	18,0
$[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$	19200	520 nm	vörös	20,13

Szükséges anyagok és eszközök egy diák számára:

- 1 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- 3 ml cc. NH_3 oldat
- 8 ml etanol
- 1,74 g 2,2'-bipiridin
- 0,2 ml etilén-diamin
- desztillált víz
- 4 kémcső
- a biztonságos kísérlethez: kesztyű, védőszemüveg, laboratóriumi köpeny, elszívófülke, laborbiztonsági úrlap

Leírás

1. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ oldat: egy kémcsőben 15 ml desztillált vízben feloldunk 0,24 g (1,0 mmol, 1,00 ekvivalens) nikkell-kloridot kristályvizes só formájában ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), majd cseppenként hozzáadunk 3 ml (60,0 mmol, 60,0 ekv.) tömény ammóniaoldatot.
2. $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$ oldat: egy kémcsőben 17,8 ml desztillált vízben feloldunk 0,24 g (1,0 mmol, 1,0 ekv.) nikkell-kloridot kristályvizes só formájában ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), majd hozzáadunk 0,2 ml (3,0 mmol, 3,0 ekv.) etilén-diamint. Az etilén-diaminnal végzett munka során a toxicitása miatt fokozott elővigyázatosság szükséges.
3. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ oldat: egy kémcsőben 18 ml desztillált vízben feloldunk 0,24 g (1,0 mmol, 1,0 ekv.) nikkell-kloridot kristályvizes só formájában ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).
4. $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$ oldat: egy kémcsőben 10 ml desztillált vízben feloldunk 0,24 g (1,0 mmol, 1,00 ekv.) nikkell-kloridot kristályvizes só formájában ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). 8 ml etanolban feloldunk 0,87 g 2,2'-bipiridint (5,5 mmol, 5,5 ekv.), majd cseppenként, folyamatos keverés közben hozzáadjuk a nikkell-klorid vizes oldatához. A reakció előrehaladtával megfigyelhető a $[\text{Ni}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_4]$ lila, valamint a $[\text{Ni}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kék színe is, a vörös szín gyorsabb eléréséhez a minta megmelegíthető. A bipiridinnel végzett munka során a toxicitása miatt fokozott elővigyázatosság szükséges.



1. ábra. Az elkészített oldatok

2. Mérés és számolás

Egy komplex színének komplementere a d-d gerjesztés során elnyelt fény színe. A komplex színe alapján így megállapítjuk annak komplementer színét, és megbecsüljük a komplementer fényhez tartozó hozzávetőleges hullámhosszt. A komplementer hullámhossz alapján pedig meghatározzuk az egyes komplexekhez tartozó kristálytérfelhasadás értékeket az alábbi képlet alapján:

$$\frac{\Delta}{\text{cm}^{-1}} = \frac{1}{\text{hullámhossz/nm}} \times 10^7$$

Alternatív megoldásként, az elnyelési maximumok spektrofotométerrel is meghatározhatóak.

Komplex	Komplex színe	Komplementer hullámhossz	Számolt Δ / cm^{-1}
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	világoszöld	721 nm	13860
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	sötétkék	575 nm	17380
$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	sötétlila	543 nm	18400
$[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$	vörös	521 nm	19190

$$13860 < 17380 < 18400 < 19190$$

$$\text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{en} < \text{bipy}$$

2. ábra. A mérés alapján kapott ligandumerősségi sor

A mérés eredménye alapján elkészített ligandumerősségi sor megfelel az elméleti várakozásoknak (**2. ábra**)

3. Értékelés

Lehetséges kérdések a tanulók számára a kísérleti terv készítéséhez, módosításához: Mennyire voltak megkülönböztethetőek szabad szemmel a különböző színű oldatok? Hígítással/töményítéssel mennyivel jobban látható a szín? Milyen koncentráció az optimális? Mennyi időt

vett igénybe az egész kísérlet? Mely oldatokban találhatóak még biztosan más komplexspeciesszek is? Milyen ligandumokat lehetne használni az etilén-diamin és a 2,2'-bipiridin helyett? [Ha spektrofotométer is rendelkezésre áll: Mekkora térfogatú oldatok szükségesek a méréshez? Egyeztek a mért abszorpciós maximumok a kiszámolt adatokkal?]

4. Konklúzió

A kapott mérési és számolt eredmények az irodalmi adatoknak megfelelnek. Ugyanolyan koncentrációjú oldatokat készítettünk a négy komplexből, és megállapítottuk, hogy ezek kevesebb, mint 90 perc alatt elkészíthetők, és szabad szemmel jól megkülönböztethetők, tehát középiskolai laboratóriumban a kísérlet viszonylag alacsony költséggel kivitelezhető. A mérés eredménye megfelel a várakozásoknak.

Amennyiben szakköri keretek között a leírt kísérletünk megvalósításra kerül, a fenti elméleti összefoglaló önálló feldolgozása és megértése a diákok által egy fontos kompetenciát fejleszt, az addig a tanuló számára ismeretlen területek és tudományos modellek önálló megismerését és alapszintű elsajátítását. Ezen felül számos készség elsajátítására is alkalmas lehet a gyakorlat, ezek közé tartozik a kísérleti leírások általános formátumának megismerése, a kísérlet előkészítése, pontos és gyors gyakorlati kivitelezése, a szerves és szervetlen reagensek alkalmazásával kapcsolatos veszélyek megismerése, és a biztonsági előírások gyakorlati alkalmazása (a szerves reagensek miatt laborköpeny, védőkesztyűk és védőszemüveg, illetve lehetőleg elszívófülke alkalmazása szükséges). Az eredmények önálló feldolgozása, kritikai elemzése és összevetése a szakirodalomban leírt ismeretekkel egy hasonlóan eredményes feladat lehet a tanulók számára, amely a szakirodalomban való hatékony keresés fontosságával is megismerteti őket. Elmondható továbbá, hogy a modell ismerete az egyetemi tanulmányok során is nagy előnyt jelenthet.

A kísérlet különböző fázisai számos elméleti területhez kapcsolódnak, ahol azok a korábbi tanulmányokat figyelembe véve ismételhetőek és kiegészíthetőek, illetve az új ismeretek bevezethetőek a tanulók tudásrendszerébe. A komplexek színével kapcsolatban szó lehet a fény által alacsonyabb energiaszintről magasabbra gerjesztett elektronnak a fény energiájával való kapcsolatáról, a fény kvantáltságáról. Az elnyeléssel kapcsolatban beszélni lehet a színről és komplementer színről,

abszorbanciáról, illetve az elnyelési maximumról és ennek a komplex színével való kapcsolatáról. A feladat szövegének utolsó mondatával kapcsolatban érintőlegesen szó lehet az átmenetifém-komplexek lehetséges geometriáiról, a komplexekben előforduló izomériatípusokról, a komplexképződési állandókról, a vizes fázisokban zajló kémiai egyensúlyokról, és általánosságban az átmenetifém-komplexek széleskörű előfordulásáról, tulajdonságairól.

Amennyiben az elmélet tanári segítséggel együtt közösen feldolgozható, úgy a diákok számára kiadható feladat egy saját (alternatív) kísérlet megtervezése a probléma megoldására, a fenti kísérletleírásban említett szempontrendszer és gondolatmenet alapján, az átmenetifém-komplexek irodalmának felhasználásával. Ez a feladat kiemelkedő mértékben fejlesztheti a diákok azon készségét, hogy egy meghatározott célú kísérletet megtervezzenek, arra egy átlátható és részletes kísérleti tervet készítsenek. Véleményünk szerint az ilyen, projektközpontú oktatás az elsajátítható tudásanyag sokszínűsége miatt rendkívül hasznos a természettudományos tanulmányok során, ráadásul remek lehetőséget biztosít a tanulóknak az önálló gondolkozásra, kreativitásuk kibontakoztatására, és a sikerélmény löketet adhat a tudományos pálya irányába is. A megszerzett tapasztalatok pedig előnyt biztosíthatnak az önálló kutatások kezdetekor.