ВИЗНАЧЕННЯ СКЛАДУ І КОНСТАНТ СТІЙКОСТІ КОМПЛЕКСІВ МЕТОДОМ ІЗОМОЛЯРНИХ СЕРІЙ (МЕТОДОМ ОСТРОМИСЛЕНСЬКОГО-ДЖОБА)

Мета роботи. Дослідити фізичні властивості системи (наприклад, оптичну густину) у залежності від співвідношення речовин, що реагують, і визначити на підставі цієї залежності склад комплексу, що утворюється, і його константу стійкості.

Суть методу ізомолярних серій полягає в наступному: два розчини речовин, що реагують за рівнянням

$$mM + nR = M_mR_n\ , \qquad (1)$$

змішують у різних співвідношеннях, але при цьому сумарна кількість (і молярна концентрація) реагентів залишається однаковою:

$$C_M + C_R = \text{const}. \qquad (2)$$

Необхідно з'ясувати, при якому співвідношенні C_M:C_R кількість M_mR_n досягне максимуму.

За законом діючих мас маємо:

$$K_{\text{рівн}} = \frac{[M_mR_n]}{[M]^m[R]^n}. \qquad (3)$$

Прологарифмуємо вираз (3)

$$\lg K_{\text{рівн}} = \lg[M_mR_n] - m\lg[M] - n\lg[R] \qquad (4)$$

або

$$\lg[M_mR_n] = \lg K_{\text{рівн}} + m\lg[M] + n\lg[R]. \qquad (5)$$

Диференціюючи вираз (5), знаходимо частинну похідну

$$\frac{\partial[M_mR_n]}{[M_mR_n]} = \frac{m\partial[M]}{[M]} + \frac{n\partial[R]}{[R]}. \qquad (6)$$

В точках екстремуму перша похідна дорівнює 0, тобто

$$\frac{m\partial[M]}{[M]} + \frac{n\partial[R]}{[R]} = 0. \qquad (7)$$

Отже, у точці максимуму маємо:

$$\partial[M] + \partial[R] = 0 \qquad \text{або} \quad \partial[M] = -\partial[R]. \qquad (8)$$

Тоді

$$-\frac{m\partial[R]}{[M]}+\frac{n\partial[R]}{[R]}=0, \qquad (9)$$

звідки

$$\frac{m}{[M]}=\frac{n}{[R]}\ , \quad \text{або} \quad \frac{[R]}{[M]}=\frac{n}{m}. \qquad (10)$$

Таким чином, при різноманітних співвідношеннях речовин, що реагують, і при постійній сумі їхніх концентрацій, концентрація сполуки, яка утворюється, досягає максимуму в тому розчині, де реагуючі речовини змішані у відношеннях, в яких вони реагують одна з одною.

Найбільш простим випадком застосування методу ізомолярних серій є визначення складу забарвленого комплексу, що утворюється при взаємодії між безбарвними молекулярними компонентами або між іонами речовин, що добре дисоціюють. Для цього готують серію ізомолярних розчинів, будують діаграму склад – властивість і за місцем максимуму визначають склад сполуки, тобто співвідношення між компонентами, що реагують.

Крива склад – властивість для серії ізомолярних розчинів (M + R) може мати різну форму, залежно від ступеня дисоціації комплексу, що утвориться. Якщо комплекс є стійкою сполукою, то залежність між відношенням об'ємів розчинів і оптичною густиною або відхиленням від адитивності виражається двома прямими лініями, які перетинаються. Якщо ж комплекс MR помітно дисоціює, тоді залежність між відношенням об'ємів розчинів і оптичною густиною матиме вигляд опуклої кривої з розмитим максимумом. Екстраполяція початкових ділянок кривої (на рис. 1 пунктирна лінія) до точки перетину дозволяє зробити такі висновки:

1. Положення максимуму екстрапольованих кривих по осі абсцис вказує на співвідношення компонентів у сполуці, що утворюється.

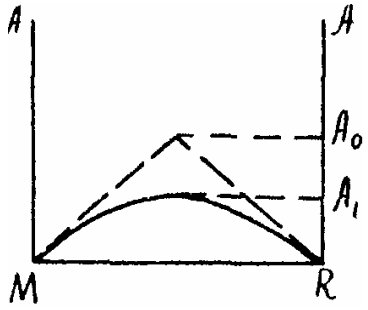


Рис. 1. Діаграма склад–властивість (співвідношення–оптична густина).

2. Положення максимуму по осі ординат, очевидно, відповідає оптичній густині, що спостерігалася б за відсутності дисоціації комплексу. Таким чином, відношення висоти експериментально спостереженого максимуму до висоти максимуму екстрапольованих (до точки перетину) початкових ділянок кривих вказує на ступінь зсуву рівноваги утворення комплексу.

$$\alpha = \frac{(\text{дисоц.частина})}{(\text{заг.конц.})} = \frac{(\text{заг.конц.}) - (\text{конц.комп.})}{(\text{заг.конц.})} = \frac{A_0 - A_1}{A_0}. \qquad (11)$$

Беручи до уваги відоме за умовами досліду значення загальної концентрації C, можна обчислити константу стійкості комплексу

$$K_{ст} = \frac{[MR]}{[M][R]} = \frac{1-\alpha}{\alpha^2 C}. \qquad (12)$$

У деяких випадках забарвлений комплекс утвориться (або є стійким) не при еквімолекулярних співвідношеннях, а тільки при значному надлишку координованного іона. Тоді константу стійкості такої сполуки можна визначити, досліджуючи відношення до розведення розчину, що містить p-кратний надлишок реагента. Загальні висновки є такими: для реакції

$$M + R = MR \qquad (13)$$

при загальній концентрації M**,** що дорівнює C, і при концентрації R, що дорівнює pC (p-кратний надлишок) можна написати (за умови, що p>>1, а ступінь дисоціації комплексу $\alpha<<1$):

$$K_{ст} = \frac{[M][R]}{[MR]} = \frac{C_1}{\alpha C_1 p C_1} = \frac{1}{\alpha p C_1}. \qquad (14)$$

При розведенні в *n* разів, тобто при $C_n = \frac{C_1}{n}$ (15)

одержимо:

$$\alpha p C_1 = \alpha_n p C_n = \alpha_n p \frac{C_1}{n} \qquad (16)$$

і далі

$$n\alpha_1 = \alpha_n. \qquad (17)$$

Відхилення від закону Бера, зумовлене дисоціацією комплексу, становить

$$\Delta = \frac{A_1 - A_n}{A_1}, \qquad (18)$$

де A_1 – оптична густина вихідного розчину, а A_n – оптична густина вихідного розчину, розведеного в *n* разів, що спостерігається при товщині шару в *n* разів більшій, ніж у першому випадку.

Оптична густина пропорційна концентрації недисоційованих забарвлених частинок. Тому, позначаючи ступінь дисоціації через α_1 у вихідному розчині і α_n – у розведеному, одержимо

$$A_1=b(1-\alpha_1), \qquad A_n=b(1-\alpha_n), \tag{19}$$

де b – коефіцієнт пропорційності.

Звідси

$$\Delta = \frac{A_1 - A_n}{A_n} = \frac{(1-\alpha_1)-(1-\alpha_n)}{(1-\alpha_1)} = \frac{\alpha_n - \alpha_1}{1-\alpha_1}, \tag{20}$$

при $\alpha_1 << 1$, $\qquad \Delta = \alpha_n - \alpha_1.$ (21)

Тоді, враховуючи (17) і (21), можна записати

$$\Delta = \alpha_n - \alpha_1 = \alpha_1(n-1), \tag{22}$$

звідси

$$\alpha_1 = \frac{\Delta}{n-1} \tag{23}$$

і

$$K_{ст} = \frac{1}{\alpha_1 pC_1} = \frac{n-1}{\Delta pC_1}. \tag{24}$$

Лабораторна робота 1

Вивчення комплексоутворення в системі $Fe^{3+} – SCN^-$ методом ізомолярних серій

У системі ферум (Ш) – роданід-іон можливим є утворення шістьох комплексів – від $[Fe(SCN)]^{2+}$ до $[Fe(SCN)_6]^{3-}$. Комплексоутворення має ступінчастий характер, проте, при різноманітних загальних концентраціях компонентів можна знайти області, де домінує якийсь один комплекс.

Завдання. Вивчити комплексоутворення в системі $Fe^{3+} – SCN^-$ при загальній концентрації компонентів 10^{-3} М.

Необхідні розчини, посуд, прилади:

1. $1{,}0\cdot10^{-3}$ М розчин $Fe(NO_3)_3$ на 0,2 М HNO_3 (100 мл).
2. $1{,}0\cdot10^{-3}$ М розчин HN_4SCN на 0,2 М HNO_3 (100 мл).

3. 10 пробірок.

4. Піпетки містк. 2 мл із поділками – 3 шт.

5. Гумова груша.

6. Спектрофотометр СФ-46 або Specol .

Методика виконання роботи. У пробірках готують серію ізомолярних розчинів ($V_{заг.}$ = 5 мл, співвідношення Fe^{3+}:SCN^- = 9:1, 6:1, 4:1, 3:2, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:9): 4,5+0,5; 4,3+0,7; 4,0+1,0; 3,0+2,0; 2,5+2,5; 1,7+3,4; 1,3+3,7; 1,0+4,0; 0,8+4,2; 0,5+4,5 мл.

Вимірюють оптичну густину розчинів на СФ-46 (λ = 470 нм, l = 1 см). Будують діаграму склад – властивість. Проводять дотичні прямі до початкових ділянок кривої, визначають склад комплексу і його константи стійкості. Беручи до уваги, що $lgK_2=0,80lgK_1$, $lgK_3=0,58lgK_1$, $lgK_4=0,50lgK_1$, $lgK_5=0,43lgK_1$ (трьохзарядний центральний іон ферум (Ш) і однозарядний іон-ліганд SCN^-), знайти константи для інших ферум-роданідних комплексів.

Лабораторна робота 2
Вивчення комплексоутворення у системі Ti (IV) – H_2O_2 методом ізомолярних серій

Завдання. Вивчити комплексоутворення в системі Ti(IV) – H_2O_2 у середовищі 1 М HCl при загальній концентрації компонентів $6\cdot10^{-3}$ М.

Необхідні розчини, посуд, прилади:

1. $6\cdot10^{-3}$ М розчин Ti(IV) у 2 М HCl (100 мл).
2. $6\cdot10^{-3}$ М розчин H_2O_2 у 1 М HCl (100 мл).
3. HCl конц.
4. Гумова груша.
5. Піпетки містк. 2 мл з поділками – 2 шт.
   Піпетки містк. 10 мл з поділками – 1 шт.
   Піпетки містк. 5 мл із поділками – 2 шт.
6. 9 пробірок.
7. КФК-2 або СФ-46.

Методика виконання роботи. Змішують розчини Ti(IV) і H_2O_2 в антибатних співвідношеннях, вимірюють оптичну густину розчинів у кюветі товщиною 1 см із синім світлофільтром, будують діаграму склад – властивість, проводять дотичні до початкових ділянок кривої та знаходять співвідношення компонентів і константу стійкості комплексу.

Лабораторна робота 3
Вивчення комплексоутворення в системі вісмут (Ш) - тіосечовина (Ts)

Завдання. Визначити склад комплексу в системі Bi^{3+} – Ts при загальній концентрації компонентів $5\cdot10^{-2}$ М в середовищі 1 М HNO_3. Визначити константу $K_{ст}$ комплексу $BiTs_n$ за відхиленням від закону Бера при розведенні в присутності великого надлишку тіосечовини.

Необхідні розчини, посуд, прилади:

1. $5\cdot10^{-2}$ М розчин $Bi(NO_3)_3$ в 1 М HNO_3 (50 мл).
2. 1 М розчин Ts в 1 М HNO_3 (50 мл) і
   $5\cdot10^{-2}$ М розчин Ts у 1 М HNO_3 (50 мл).
3. 1 М розчин HNO_3.
4. 20 пробірок.
6. Піпетки містк. 2 мл з поділками – 4 шт.
6. Спектрофотометр СФ-46.

Методика виконання роботи. Для визначення складу комплексу готують серію ізомолярних розчинів ($V_{заг.}$= 5 мл, співвідношення Bi(III):Ts = 4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:7, 1:8, 1:9, 1:10, 1:15, 1:19, 1:49), вимірюють оптичну густину розчинів на СФ-46 (l = 1 см, λ = 470 нм), будують графік склад –властивість.

Для визначення константи нестійкості комплексу вісмуту з тіосечовиною в пробірку наливають визначену кількість $5\cdot10^{-2}$ М розчину вісмуту і додають 1 М розчин тіосечовини з таким розрахунком, щоб тіосечовини було в багато разів більше, ніж потрібно для утворення комплексу. Вимірюють оптичну густину розчину, потім розводять його 1 М HNO_3 у n разів і вимірюють оптичну густину розчину в кюветі з n разів більшою товщиною шару.

Результати записують у таблицю.

№	$C_{Bi(III)}=C_{компл.}$	[Ts]	Кратність надлишку p	Розведення n	A_1	A_n	Δ	K

Константу стійкості комплексу вісмуту з тіосечовиною визначають за формулою

$$K_{ст} = \frac{[BiTs_n^{3+}]}{[BiTs_{n-1}^{3+}][Ts][BiTs_n^{3+}]} = \frac{n-1}{\Delta pC_1}$$

при декількох різних розведеннях (не менше чотирьох дослідів) та знаходять середнє значення.