ВИЗНАЧЕННЯ СКЛАДУ І КОНСТАНТ СТІЙКОСТІ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК МЕТОДОМ ЗСУВУ РІВНОВАГИ

Мета роботи. Вивчити залежність будь-якої фізичної властивості (наприклад, оптичної густини) рівноважної системи метал–ліганд від концентрації ліганда і математично опрацювати отримані дані для визначення складу і константи стійкості комплексу, що утворюється.

Якщо ліганд є аніоном слабкої кислоти й у системі іон металу – HR утворюється один комплекс, то рівноважний стан описується рівнянням

$$M^{n+} + nHR \Leftrightarrow MR_n + nH^+ \qquad (1)$$

де MR_n – забарвлений комплекс металу.

Щоб знайти *n,* готують серію розчинів із постійною концентрацією металу (C_M = const) і змінною концентрацією ліганда при постійному значенні pH. Для комплексів середньої стійкості одержують графік

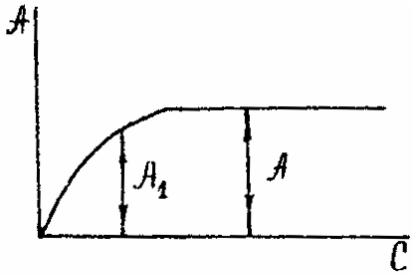

Рис. 1. Залежність оптичної густини від концентрації ліганда.

Якщо метал і ліганд не поглинають світла в області, де спостерігається світлопоглинання комплексу, то правильними є такі рівняння (*l*=1см):

$$A = \varepsilon C_M,$$

де ε – молярний коефіцієнт світлопоглинання комплексу MR_n,

C_M – загальна концентрація металу в розчині;

$$A_1 = \varepsilon[MR_n],$$

де $[MR_n]$ – рівноважна концентрація комплексу в даному розчині;

$$A - A_1 = \varepsilon(C_M - [MR_n]) = \varepsilon[M^{n+}], \qquad (2)$$

де $[M^{n+}]$ – рівноважна концентрація вільних іонів металу;

$$\frac{A_1}{A - A_1} = \frac{[MR_n]}{[M^{n+}]}. \qquad (3)$$

Константа рівноваги реакції (1) дорівнює

$$K_{рівн} = \frac{[MR_n][H^+]^n}{[M^{n+}][HR]^n} = \frac{A_1}{A - A_1} \cdot \frac{[H^+]^n}{[HR]^n}. \quad (4)$$

Прологарифмуємо рівняння (4):

$$\lg \frac{A_1}{A - A_1} = \lg K_{рівн} + n \lg[HR] + npH. \quad (5)$$

При постійному pH рівняння (5) набуває вигляду

$$\lg \frac{A_1}{A - A_1} = \lg K_{рівн} + n \lg[HR]. \quad (6)$$

Рівняння (6) описує пряму в координатах $\lg \frac{A_1}{A - A_1}$, lg[HR], тангенс кута нахилу якої дорівнює *n.* Для комплексів середньої стійкості можна вважати, що $[HR] = C_{HR}$.

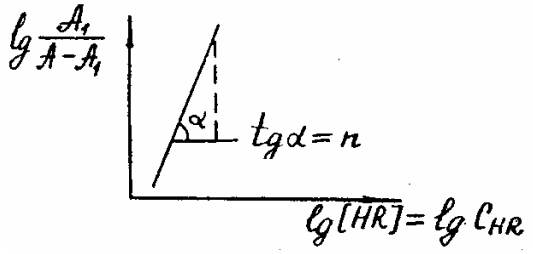

Рис. 2. Визначення числа координованих лігандів.

Цим методом можна визначити і константу стійкості комплексу

$$K_{ст} = \frac{[MR_n]}{[M^{n+}][R^-]^n}. \quad (7)$$

Підставляючи в рівняння (7) вираз (3), отримаємо

$$K_{ст} = \frac{A_1}{A - A_1} \cdot \frac{1}{[R^-]^n}. \quad (8)$$

Рівноважну концентрацію $[R^-]$ знаходять, враховуючи константу дисоціації слабкої кислоти

$$[R^-] = \frac{C'_{HR} \cdot K_{HR}}{[H^+] + K_{HR}} \quad (9)$$

Концентрацію C'_{HR} визначають, віднімаючи від загальної концентрації ліганда кількість ліганда, зв'язаного в комплекс:

$$C'_{HR} = C_{HR} - n[MR_n] \quad (10)$$

де

$$[MR_n] = C_M \cdot \frac{A_n}{A}.$$

У випадку утворення малостійкого комплексу крива залежності оптичної густини розчину від концентрації ліганда при C_M = const не досягає насичення і має вигляд

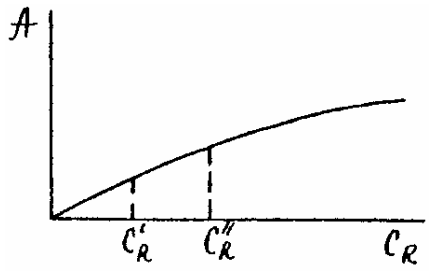

Рис. 3. Залежність оптичної густини від концентрації ліганда.

За такою кривою можна визначити константу найпростішого комплексу MR.

Для цього беруть ділянку на кривій, де концентрація ліганда невелика і вважають, що тут утворюється лише один, найпростіший комплекс. Позначимо рівноважну концентрацію цього комплексу через C_K

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{C''_K}{C'_K} = p; \qquad (11)$$

$$C''_K = p \cdot C'_K; \qquad (12)$$

$$K_{ст} = \frac{[MR]}{[M][R]}. \qquad (13)$$

Рівноважна концентрація вільного металу $[M] = C_M - C_K$.

Оскільки комплекс малостійкий, можна прийняти $[R]=C_R$.

Запишемо обернене рівняння (13) для C''_K і C'_K і підставимо замість C''_K його значення з рівняння (12):

$$\frac{(\mathbf{C_M - C'_K}) \cdot \mathbf{C'_R}}{\mathbf{C'_K}} = \frac{(\mathbf{C_M - pC'_K}) \cdot \mathbf{C''_R}}{\mathbf{pC'_K}} \qquad (14)$$

$$\mathbf{pC_M C'_R - pC'_K C'_R = C_M C''_R - p \cdot C'_K C''_R}, \quad \text{або}$$

$$\mathbf{p \cdot C'_K C''_R - pC'_K C'_R = C_M C''_R - pC_M C'_R}, \quad \text{звідки}$$

$$\mathbf{C'_K} = \frac{\mathbf{C_M(C''_R - pC'_R)}}{\mathbf{p(C''_R - C'_R)}}. \qquad (15)$$

За рівнянням (15) можна обчислити C'_K, а значить і константу стійкості

$$K_{ст} = \frac{C'_K}{(C_M - C'_K)C'_R}. \quad (16)$$

Аналогічно можна показати, що при дослідженні залежності оптичної густини розчину від концентрації металу при постійній концентрації ліганда константу стійкості обчислюють за рівнянням

$$\mathbf{K_{ст}} = \frac{\mathbf{C'_K}}{(\mathbf{C_R} - \mathbf{C'_K})\mathbf{C'_M}}, \quad (17)$$

де

$$C'_K = \frac{C_R(C''_M - pC'_M)}{p(C''_M - C'_M)}. \quad (18)$$

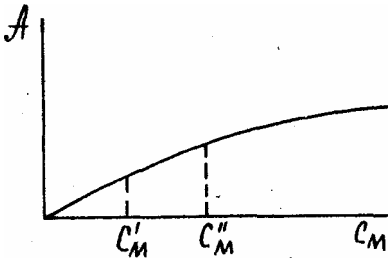

Рис. 4. Залежність оптичної густини від концентрації металу.

Лабораторна робота 1

Визначення складу і константи стійкості лактатного комплексу Феруму (Ш) при pH 2

Завдання. Вивчити комплексоутворення в системі ферум (Ш) – H_2Lact при pH 2.

Необхідні розчини, посуд, прилади:

1. 0,01 М розчин $Fe(NO_3)_3$.
2. 0,1 М і 1,0 М розчин молочної кислоти.
3. 1 М розчин NaOH.
4. 1 М розчин HNO_3.
5. Мірні колби містк. 25 мл – 10 шт.
6. Піпетки містк. 1 мл з поділками – 1 шт.
   Піпетки містк. 5 мл з поділками – 1 шт.
7. Стаканчик містк. 50 мл.

8. pH - метр .

9. Спектрофотометр СФ-46.

Методика виконання роботи. У мірні колбочки поміщають по 1 мл розчину солі феруму і додають змінну кількість молочної кислоти (0,1 М – 0,5мл; 1,0 мл; 1,5 мл; 2,0 мл; 3,0 мл; 5,0 мл; 1,0 М – 1,0 мл; 1,5 мл; 2,0 мл; 3,0 мл). Розчини розводять водою приблизно до 20 мл, встановлюють pH 2 за допомогою розчинів NaOH або HNO_3, доводять водою до мітки і перемішують. Оптичну густину вимірюють на СФ-46, l = 1 см, λ = 380 нм, розчин порівняння – вода. Результати оформлюють у вигляді таблиці і двох рисунків (див. рис. 1 і 2). Константу стійкості обчислюють за рівнянням (8); рівноважну концентрацію іонів знаходять за рівняннями (9) і (10), враховуючи, що $K_{H_2Lact} = 1{,}4 \cdot 10^{-4}$.

Результати оформлюються у вигляді таблиці.

№	V, мл р-ну H_2Lact	$\frac{C_{H_2Lact}}{10^{-2}}$	A_n	$\frac{A_n}{A - A_n}$	$-\lg C_{H_2Lact}$	$-\lg \frac{A_n}{A - A_n}$	$\frac{[H_2Lact]}{10^{-3}}$	$K_{ст}$

Лабораторна робота 2

Визначення константи стійкості роданідного комплексу Феруму (Ш)

Завдання. Вивчити комплексоутворення в системі $Fe^{3+} – SCN^-$.

У системі ферум (Ш) – роданід-іон можливим є утворення шістьох комплексів від $[FeSCN]^{2+}$ до $[Fe(SCN)_6]^{3-}$. Для того, щоб визначити константу стійкості найпростішого з них – $[FeSCN]^{2+}$, необхідно створити такі умови, коли в розчині домінує один цей комплекс. З цією метою готують серію розчинів, у яких концентрація SCN^--іонів залишається постійною, а концентрація феруму збільшується, причому у всіх розчинах $C_{Fe(III)} > C_{SCN^-}$. Одержують криву, аналогічну кривій на рис. 4. Константу стійкості комплексу $[FeSCN]^{2+}$ розраховують за рівнянням (17).

Необхідні розчини, посуд, прилади:

1. $4 \cdot 10^{-3}$ М розчин NH_4SCN.
2. 0,03 М розчин $Fe(NO_3)_3$.
3. 0,5 М розчин азотної кислоти.
4. Мірні колбочки містк. 25 мл – 6 шт.

5. Піпетки містк. 2 мл з поділками – 1 шт.
   Піпетки містк. 5 мл з поділками – 1 шт.
   Піпетки містк. 10 мл з поділками – 1 шт.
6. Фотоелектроколориметр КФК-2.

Методика виконання роботи. У мірні колбочки поміщають по 2 мл розчину роданіду амонію, 5 мл азотної кислоти і 1-10 мл розчину солі феруму. Розводять водою до мітки, перемішують і вимірюють оптичну густину на фотоелектроколориметрі, в кюветах товщиною 1 см, світлофільтр № 4, розчин порівняння – вода.

Результати оформлюють у вигляді таблиці та рисунка.

№ п/п	V, мл, 0,03 М $Fe(NO_3)_3$	$C_{Fe^{3+}}$, моль/л	A	C'_K	$K_{ст}$