ВИВЧЕННЯ СТУПІНЧАСТОГО КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ МЕТОДОМ pH-ТИТРУВАННЯ

Мета роботи. Визначити ступінь закомплексованості металу в залежності від рівноважної концентрації ліганда, що є аніоном слабкої кислоти; концентрацію ліганда змінюють шляхом зміни pH розчину. Для визначення значення ступінчастих констант стійкості отримані експери-ментальні дані опрацювати методом Б'єрума у варіанті Келвіна-Вільсона.

Систему зі ступінчастим комплексоутворенням можна представити такими рівняннями:

$$M + A \Leftrightarrow MA; \qquad (1) \qquad K_1 = \frac{[MA]}{[M][A]}; \qquad (4)$$

$$MA + A \Leftrightarrow MA_2; \qquad (2) \qquad K_2 = \frac{[MA_2]}{[MA][A]}; \qquad (5)$$

$$MA_2 + A \Leftrightarrow MA_3; \qquad (3) \qquad K_3 = \frac{[MA_3]}{[MA_2][A]}; \qquad (6)$$

і т.д., де K_1 K_2, K_3 – ступінчасті константи стійкості комплексів.

Б'єрум ввів поняття про функцію утворення, яка дорівнює середньому числу зв'язаних лігандів, що припадають на один іон комплексоутворювача

$$\bar{n} = \frac{C_A - [A]}{C_M}, \qquad (7)$$

де C_A, C_M – початкові концентрації ліганда і металу, відповідно;

[A] - рівноважна концентрація ліганда.

Величини C_A і C_M відомі. Величина [A] визначається тим або іншим способом експериментально.

За одним із варіантів методу Б'єрума будують графік залежності $\bar{n}$ від –lg[A] (p[A]), який називається кривою утворення. Типова крива утворення має вигляд

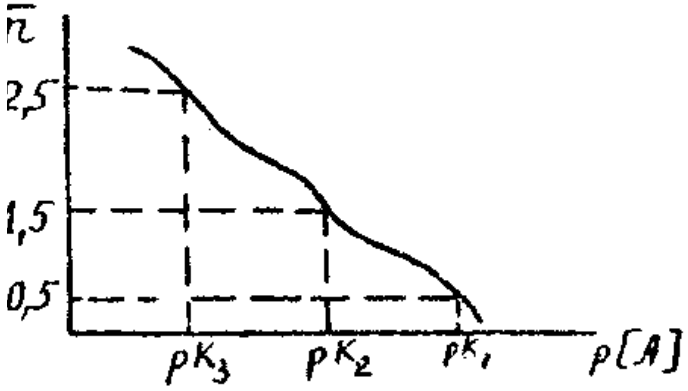

Рис. 1. Залежність величини функції утворення від від'ємного логарифму рівноважної концентрації ліганда.

Крива утворення дозволяє зробити висновок про максимальну кількість координованих лігандів і визначити ступінчасті константи стійкості комплексів.

Припустимо, що в розчині створена така концентрація ліганда, при якій [M] = [MA]. Тоді, з рівняння (4), $K_1 = \frac{1}{[A]}$ або $pK_1 = \lg[A]$.

Припустимо далі, що в розчині створена концентрація ліганда, при якій [MA] = [MA_2]. Тоді, з рівняння (5), $K_2 = \frac{1}{[A]}$ або $pK_2 = \lg[A]$.

Якщо при якійсь концентрації ліганда [MA_2] = [MA_3], тоді $K_3 = \frac{1}{[A]}$ або $pK_3 = \lg[A]$ і т.д.

Якщо [M] = [MA], то функція утворення $\bar{n} = 0{,}5$. Отже, при $\bar{n} = 0{,}5$ $p[A] = pK_1$,тобто K_1 дорівнює тій концентрації ліганда, при якій $\bar{n} = 0{,}5$.

Якщо [MA] = [MA_2], то $\bar{n} = 1{,}5$;

якщо [MA_2] =[MA_3], то $\bar{n} = 2{,}5$ і т.д.

За кривою утворення знаходять концентрації ліганда, що відповідають певним значенням $\bar{n}$, і таким способом визначають константи K_1, K_2, K_3 і т.д.

Рівноважну концентрацію ліганда [A] можна знайти різними методами. Один із них базується на вимірюванні концентрації іонів водню H^+. Цей метод одержав назву методу pH-титрування. Деякі з можливих варіантів цього методу розглянуті далі на конкретних прикладах.

Лраторна робота 1
Дослідження комплексоутворення в системі нікель (II) - етилендіамін методом pH-титрування

Завдання. Вивчити комплексоутворення в системі нікель (II) – $H_2N{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_2$

Експериментальна частина роботи виконується в такий спосіб. Готують серію розчинів із постійною концентрацією металу (C_M), постійною концентрацією сильної кислоти (C_H+) і змінною концентрацією аміну (C_B). Вимірюють pH цих розчинів.

Етилендіамін $H_2N{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_2$ може існувати у вільній формі (позначимо її B) і в протонізованій формі:

$$\underset{BH^+}{H_3N^+ - CH_2 - CH_2 - NH_2}, \text{ або } \underset{BH^{2+}}{H_3N^+ - CH_2 - CH_2 - N^+H_3}.$$

Загальна концентрація етилендіаміну дорівнює

$$C_в = [B] + [BH^+] + [BH_2^{2+}] + \bar{n}C_M, \qquad (1)$$

де C_M – концентрація аміну, зв'язаного в комплекс з металом.

З рівняння (1) маємо

$$\bar{n} = \frac{C_B - ([B] + [BH^+] + [BH_2{}^{2+}])}{C_M}. \quad (2)$$

Для побудови кривої утворення треба знайти $\bar{n}$ і [B].

Введемо дві допоміжні функції α і $\bar{n}_{H^+}$

$$\alpha = \frac{[B]}{[B] + [BH^+] + [BH_2{}^{2+}]}. \quad (3)$$

Підставляючи в рівняння (3) значення констант протонізації аміну

$$K_1 = \frac{[BH^+][H^+]}{[BH_2{}^{2+}]} \quad \text{і} \quad K_2 = \frac{[B][H^+]}{[BH^+]},$$

отримуємо вираз

$$\alpha = \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 K_2}. \quad (4)$$

Таким чином, знаючи константи протонізації етилендіаміну, за експериментальними даними можна знайти значення α.

Друга допоміжна функція

$$\bar{n}_{H^+} = \frac{[BH^+] + 2[BH_2{}^{2+}]}{[B] + [BH^+] + [BH_2{}^{2+}]} = \frac{C_{H^+} - [H^+]}{[B] + [BH^+] + [BH_2{}^{2+}]} = \frac{K_1[H^+] + 2[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 K_2}. \quad (5)$$

Отже, для кожного розчину серії можна експериментально знайти $\bar{n}_{H^+}$.

З рівняння (5) можна записати

$$[B] + [BH^+] + [BH_2{}^{2+}] = \frac{C_{H^+} - [H^+]}{\bar{n}_{H^+}}. \quad (6)$$

Підставляючи це значення в рівняння (2), одержуємо

$$\bar{n} = \frac{C_B - \dfrac{C_{H^+} - [H^+]}{\bar{n}_{H^+}}}{C_M}. \quad (7)$$

Рівноважну концентрацію ліганда В знаходять із рівнянь (3) і (6):

$$[B] = \alpha \frac{C_{H^+} - [H^+]}{\bar{n}_{H^+}}. \quad (8)$$

Необхідні розчини, посуд, прилади:

1. 0,125 М розчин $Ni(NO_3)_2$.
2. 0,1 М розчин HCl.
3. 0,5 М розчин етилендіаміну.
4. 5 М розчин KCl.
5. Піпетки містк. І мл –. 1 шт.

Піпетки містк. 10 мл – 2 шт.
Піпетки містк. 10 мл з поділками – 1 шт.
Піпетки містк. 25 мл – 1 шт.

6. Мірні колбочки містк. 50 мл – 12 шт.
7. pH-метр типу pH-150 або pH-673.

Методика виконання роботи. У мірні колбочки поміщають по 10 мл розчину $Ni(NO_3)_2$, 25 мл розчину HCl, 1 мл 5 М KCl і 2-13 мл розчину етилендіаміну. Розводять водою до мітки, перемішують і вимірюють pH на попередньо добре відкаліброваному pH-метрі.

Результати оформлюють у вигляді таблиці і рисунка.

№	мл 0,05 М р-ну аміну	$C_в$	pH	$\frac{[H^+]}{10^{-6}}$	$\bar{n}_{H^+}$	$\frac{C_{H^+}-[H^+]}{\bar{n}_{H^+}}$	$\bar{n}$	α	[B]	p[B]

Лабораторна робота 2
Дослідження комплексоутворення в системі галій (Ш) - капронова кислота методом pH-титрування

Завдання. Вивчити комплексоутворення в системі Ga (III) – $CH_3(CH_2)_4COOH$.

Експериментальну частину роботи виконують таким чином. Беруть розчин з відомою концентрацією перхлорату галію, що містить вільну хлорну кислоту, і титрують розчином їдкого натру, вимірюючи pH.

У системі Ga – капронова кислота (HA) можливим є утворення комплексів MA, MA_2, MA_3.

Загальна концентрація металу C_M у розчині дорівнює

$$C_M = [M^{3+}] + [MA^{2+}] + [MA_2^{+}] + [MA_3]. \quad (1)$$

Загальна концентрація капронової кислоти C_{HA} дорівнює

$$C_{HA} = [HA] + [A^-] + [MA^{2+}] + 2[MA_2^{+}] + 3[MA_3]. \quad (2)$$

З умови електронейтральності розчину можна записати

$$[MA_2^{+}] + 2[MA^{2+}] + 3[M^{3+}] + [Na^+] + [H^+] = [ClO_4^-] + [OH^-] + [A^-]. \quad (3)$$

Концентрація перхлорат-іонів дорівнює

$$[ClO_4^-] = C_{HClO_4} + 3C_M. \quad (4)$$

У рівняння (3) підставимо замість $[ClO_4^-]$ її значення з рівняння (1):

$$3[M^{3+}] = 3C_M - 3[MA^{2+}] - 3[MA_2^{+}] - 3[MA_3].$$

$$[MA_2^{+}] + 2[MA^{2+}] + 3C_M - 3[MA^{2+}] - 3[MA_2^{+}] - 3[MA_3] + [Na^+] + [H^+] = C_{HClO_4} + 3C_M + [OH^-] + [A^-],$$

або після скорочення

$$[MA^{2+}] + 2[MA_2^{+}] + 3[MA_3] = [Na^+] + [H^+] - C_{HClO_4} - [OH^-] - [A^-]. \quad (5)$$

Враховуючи, що

$$[A^-] = \frac{K_{HA}[HA]}{[H^+]}, \quad (6)$$

рівняння (5) можна записати так:

$$[MA^{2+}] + 2[MA_2^+] + 3[MA_3] = [Na^+] + [H^+] - C_{HClO_4} - [OH^-] - \frac{K_{HA}[HA]}{[H^+]}. \quad (7)$$

З рівняння (2) знаходимо

$$[A^-] = C_{HA} - [HA] - [MA^{2+}] - 2[MA_2^+] - 3[MA_3]. \quad (8)$$

Значення $[A^-]$ із рівняння (8) підставляємо у рівняння (3)

$$3[M^{3+}] + 2[MA^{2+}] + [MA_2^+] + [Na^+] + [H^+] = C_{HClO_4} + 3C_M + [OH^-] +$$

$$+ C_{HA} - [HA] - [MA^{2+}] - 2[MA_2^+] - 3[MA_3]. \quad (9)$$

Оскільки з рівняння (1)

$$3\ [MA_3] + 3\ [MA_2^+] + 3\ [MA^{2+}] + 3\ [M^{3+}] = 3\ C_M,$$

то з рівняння (9) отримуємо

$$[HA] = C_{HClO_4} + C_{HA} + [OH^-] - [Na^+] - [H^+]. \quad (10)$$

Підставляючи значення [HA] із рівняння (10) у рівняння (5), одержуємо рівняння для обчислення концентрації зв'язаного в комплекс ліганда:

$$[MA^{2+}] + 2[MA_2^+] + 3[MA_3] = [Na^+] + [H^+] - C_{HClO_4} - [OH^-] -$$

$$- \frac{K_{HA}}{[H^+]}(C_{HClO_4} + C_{HA} + [OH^-] - [Na^+] - [H^+]). \quad (11)$$

Праву частину рівняння (11) використовуємо для обчислення функції утворення

$$\bar{n} = \frac{C_A - [A^-]}{C_M} = \frac{[MA^{2+}] + 2[MA_2^+] + 3[MA_3]}{C_M} =$$

$$= \frac{[Na^+] + [H^+] - C_{HClO_4} - [OH^-] - \frac{K_{HA}}{[H^+]}(C_{HClO_4} + C_{HA} + [OH^-] - [Na^+] + [H^+])}{C_M}. \quad (12)$$

Для побудови кривої утворення необхідно знайти ще рівноважну концентрацію ліганда $[A^-]$. Її можна знайти з рівняння (2):

$$[HA] + [A^-] = C_{HA} - ([MA^{2+}] + 2[MA_2^+] + 3[MA_3]). \quad (13)$$

Константа дисоціації $K_{HA} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$, звідки

$$[HA] = \frac{[H^+]}{K_{HA}}[A^-]. \quad (14)$$

Підставляючи значення [HA] із рівняння (14) у рівняння (13) отримуєм:

$$[A^-]\left(\frac{[H^+]}{K_{HA}}+1\right) = C_{HA} - ([MA^{2+}] + 2[MA_2^+] + 3[MA_3]),$$

звідки

$$[A^-] = \frac{\{C_{HA} - ([MA^{2+}] + 2[MA_2^+] + 3[MA_3])\}K_{HA}}{[H^+] + K_{HA}}. \qquad (15)$$

Суму ($[MA^{2+}]+2[MA_2^+]+3[MA_3]$) знаходимо за рівнянням (11).

Необхідні розчини, посуд, прилади:

1. 0,01 М розчин $Ga(ClO_4)_3$ на 0.09 М $HClO_4$.
2. 0,05 М розчин капронової кислоти.
3. 2,5 М розчин перхлорату натрію.
4. 0,150 М розчин NaOH.
5. Стаканчик містк. 50 мл – 1 шт.
6. Піпетки містк. 5 мл – 2 шт.
   Піпетки містк. 5 мл з поділками – 1 шт.
7. Мікробюретка.
8. pH-метр типу pH-150 або pH-673.

Методика виконання роботи. У стаканчик поміщають 2,5 мл розчину перхлорату галію, 5 мл розчину капронової кислоти, 5 мл розчину перхлорату натрію і 12,5 мл дистильованої води. Розчин перемішують, вимірюють pH і далі додають до цього розчину з мікробюретки по краплях розчин NaOH, записуючи щоразу об'єм доданого лугу і pH досліджуваного розчину. Результати оформлюють у вигляді таблиці і рисунка.

№	мл 0,150 М р-ну NaOH	pH	$\frac{[H^+]}{10^{-3}}$	$\frac{[Na^+]}{10^{-3}}$	$\frac{C_{HClO_4}}{10^{-3}}$	$\frac{Z}{10^{-3}}$	$\frac{C_{HA}}{10^{-3}}$	$\frac{\Phi}{10^{-3}}$	$\frac{T}{10^{-3}}$	$\frac{C_M}{10^{-3}}$	$\bar{n}$	$\frac{[A^-]}{10^{-4}}$	pA

У таблиці для спрощення обчислень символами Z, Φ і T позначені такі вирази:

$$Z = [Na^+] + [H^+] - C_{HClO_4} - [OH^-];$$

$$\Phi = \frac{K_{HA}}{[H^+]}(C_{HA} - Z); \qquad T = Z - \Phi.$$

Лабораторна робота 3

Дослідження комплексоутворення в системі мідь (II) – гліцин методом pH–титрування

Завдання. Вивчити комплексоутворення в системі Cu (II) – NH_2CH_2COOH.

Гліцин – NH_2CH_2COOH – у водному розчині може існувати в молекулярній, протонізованій і дисоційованій формах:

H_2NCH_2COOH	$H_3N^+CH_2COOH$	$H_2NCH_2COO^-$
HA	H_2A^+	A^-

Відповідні константи дисоціації дорівнюють:

$$K_1=\frac{[H^+][HA]}{[H_2A^+]}=6{,}03\cdot10^{-3}, \quad (1)$$

$$K_2=\frac{[H^+][A^-]}{[HA]}=1{,}36\cdot10^{-10}. \quad (2)$$

У системі купрум (II) – гліцин можливим є утворення комплексів MA і MA_2 (знаки зарядів для простоти пропущені).

Загальна концентрація гліцину в розчині C_A дорівнює сумі п'ятьох концентрацій

$$C_A=[A^-]+[HA]+[H_2A^+]+[MA]+2[MA_2]. \quad (3)$$

Оскільки $\bar{n}$ – середнє число молекул ліганда, зв'язаних з одним іоном металу, її значення можна записати так :

$$\bar{n}=\frac{[MA]+2[MA_2]}{C_M}. \quad (4)$$

Спільне розв’язання рівнянь (3) і (4) дає

$$C_A=[A^-]+[HA]+[H_2A^+]+\bar{n}C_M. \quad (5)$$

Підставляючи рівняння (1) і (2) у рівняння (5), одержимо

$$C_A=[A^-]+\frac{[H^+]^2[A^-]}{K_1K_2}+\frac{[H^+][A^-]}{K_2}+\bar{n}C_M, \quad (6)$$

звідки

$$\bar{n}=\frac{C_A-[A^-](1+\frac{[H^+]}{K_2}+\frac{[H^+]^2}{K_1K_2})}{C_M}. \quad (7)$$

Для розрахунку $[A^-]$ використовують формулу

$$[A^-]=\frac{\boldsymbol{C_A}+[\boldsymbol{HClO_4}]-[\boldsymbol{NaOH}]-[\boldsymbol{H^+}]+[\boldsymbol{OH^-}]}{\frac{[\boldsymbol{H^+}]}{\boldsymbol{K_2}}+\frac{2[\boldsymbol{H^+}]^2}{\boldsymbol{K_1K_2}}}, \quad (8)$$

вивести яку можна в такий спосіб.

Концентрацію вільних і зв'язаних іонів водню в розчині можна записати двома способами:

$$C_{H^+} = [H^+] + [HA] + 2[H_2A^+] - [OH^-] \quad (9)$$

і

$$C_{H^+} = C_A + [HClO_4] - [NaOH]. \quad (10)$$

Зіставлення рівнянь (9) і (10) дає

$$2[H_2A^+] + [HA] = C_A + [HClO_4] - [NaOH] - [H^+] + [OH^-]. \quad (11)$$

Підставляючи рівняння (1) і (2) у рівняння (11), одержимо вираз (8).

Якщо позначити символом Q вираз

$$Q = (1 + \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_1K_2})$$

і символом P вираз

$$P = \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{2[H^+]^2}{K_1K_2},$$

то формули для розрахунку $\bar{n}$ і $[A^-]$ набувають простішого вигляду:

$$\bar{n} = \frac{C_A - [A^-]Q}{C_M}; \quad (12)$$

$$[A^-] = \frac{C_A + C_{HClO_4} - C_{NaOH} - [H^+] + [OH^-]}{P}. \quad (13)$$

Необхідні реактиви, посуд, прилади:

1. Сіль $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.
2. Гліцин (перекристалізований і висушений).
3. 0,150 М розчин NaOH.
4. Піпетка містк. 25 мл – 1 шт.
5. Мікробюретка.
6. Стаканчик містк. 50 мл.
7. pH-метр типу pH-150 або pH-673.

Методика виконання роботи. Наважку 0,0188 г гліцину (NH_2CH_2COOH) і 0,0312 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ розчиняють у 25 мл H_2O. Отриманий розчин (0,01 М гліцину і 0,005 М Cu^{2+}) титрують розчином NaOH, записуючи об'єм доданого лугу і покази pH-метра. Результати оформлюють у вигляді таблиці і рисунка.

№	мл 0,150 М р-ну NaOH	pH	$[H^+]$	C_A	C_{NaOH}	C_M	P	Q	$\bar{n}$	$[A^-]$	pA

Оскільки досліджуваний розчин не містить вільної хлорної кислоти, її концентрацію в рівнянні (13) прирівнюють до нуля.