## *МЕТОД ЛЕДЕНА*

**Мета роботи**. Визначити ступінчасті константи утворення комплексів срібла з різноманітними лігандами за допомогою потенціометричного методу дослідження реакцій у розчинах.

Для випадку ступінчастого комплексоутворення Леден запропонував такий метод розрахунку. Припустимо, що в розчині протікає процес ступнічастого комплексоутворення за схемою

$$Me + L = MeL, \qquad \beta_1$$
$$Me + 2L = MeL_2, \qquad \beta_2$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$Me + iL = MeL_i, \qquad \beta i$$

Константи утворення для кожного ступеня мають вигляд:

$$\beta_1 = \frac{[MeL]}{[Me][L]}; \tag{1}$$

$$\beta_2 = \frac{[MeL_2]}{[Me][L]^2}; \tag{2}$$

$$\beta_i = \frac{[MeL_i]}{[Me][L]^i}. \tag{3}$$

Для реакції було узято $C_{Me}$ моль/л метал-іону і $C_L$ моль/л ліганда. На основі закону збереження маси можна записати, що

$$C_{Me} = [Me] + [MeL] + [MeL_2] + \ldots + [MeL_i] = [Me] + \sum[MeL_i]. \tag{4}$$

Аналогічний запис можна зробити для концентрації ліганду

$$C_L = [L] + [MeL] + 2[MeL_2] + \ldots + i[MeL_i] = [L] + \sum i[MeL_i]. \tag{5}$$

З рівнянь (1), (2) і (3) необхідно визначити рівноважні концентрації комплексів

$$[MeL] = \beta_1 [Me][L]; \tag{6}$$
$$[MeL_2] = \beta_2 [Me][L]^2; \tag{7}$$
$$[MeL_i] = \beta_i [Me][L]^i \tag{8}$$

і підставити їх у вираз (4):

$$C_{Me} = [Me] + \beta_1[Me]\cdot[L] + \beta_2[Me]\cdot[L]^2 + \ldots + \beta_i[Me]\cdot[L]^i \ . \tag{9}$$

Перенесемо [Me] у ліву частину рівняння і розділимо праву і ліву частини на добуток [Me]·[L]. В результаті отримаємо

$$\frac{C_{Me} - [Me]}{[Me][L]} = \beta_1 + \beta_2[L] + \beta_3[L]^2 + \ldots + \beta_i[L]^{i-1}. \tag{10}$$

Цей вираз є основою для розрахунку констант $\beta_1$, $\beta_2$, …, $\beta_i$. Сам розрахунок проводять методом послідовних наближень. Розраховують вираз

$$\frac{C_{Me} - [Me]}{[Me][L]} = F_1(L) \tag{11}$$

для різних значень рівноважної концентрації ліганду [L] і екстраполюють ці значення на [L]=0 за графіком у координатах $F_1[L] - [L]$. Відрізок на осі ординат, як випливає з правої частини виразу (10), дає константу утворення комплексу першого ступеня. Потім розраховують вираз

$$F_2(L) = \frac{F_1(L) - \beta_1}{[L]} \qquad (12)$$

і проводять екстраполяцію в координатах $F_2[L] - [L]$ та одержують значення константи утворення другого ступеня. Повторюючи розрахунки за вказаним вище способом, знаходять константи утворення всіх ступенів комплексоутворення.

На основі потенціометричних вимірювань ланцюга можна обчислити рівноважну концентрацію метал-іону або ліганда. Звичайно обчисляють рівноважну концентрацію метал-іону, тому немає всіх даних для визначення функції $F_1[L]$. Для того, щоб зробити цей розрахунок, необхідно знати рівноважну концентрацію ліганду.

За Леденом, значення рівноважної концентрації ліганду в першому наближенні знаходять так: припускають, що в розчині немає ступінчастого комплексоутворення, а утворюється лише один гіпотетичний комплекс $MeL_N$ із координаційним числом N, який дає ті ж рівноважні концентрації вільних іонів металу і ліганду, що і при ступінчастому комплексоутворенні. Константа утворення цього комплексу

$$\frac{[MeL_N]}{[Me][L]^N} = \beta_N \qquad (13)$$

Координаційне число гіпотетичного комплексу визначають з потенціометричних вимірювань у такий спосіб. Е.р.с. ланцюга пов'язана з концентрацією іонів Me рівнянням

$$E = \frac{0{,}06}{n} \lg[Me] + \text{const.} \qquad (14)$$

У випадку достатньо великої стійкості комплексу можна вважати, що при незмінному $C_{Me}$, [MeL] є сталою величиною, і тому рівняння (14) можна записати у вигляді

$$E = \frac{0{,}06}{n} N \lg[L] + \text{const.} \qquad (15)$$

Вимірючи е.р.с. при двох значеннях величин $C_{L'}$ і $C_{L''}$, тобто для двох дослідів, можна розрахувати величину N з рівняння

$$E_2 - E_1 = \frac{0{,}06}{n} N(\lg[L_1] - \lg[L_2]) = \frac{0{,}06}{n} N(\lg C_{L'} - \lg C_{L''}),$$

прийнявши з певним наближенням величини $C_{L'}$ і $C_{L''}$ за рівноважні концентрації ліганду. Якщо відоме значення величини N, то рівноважну концентрацію ліганда розраховують за рівнянням

$$[L] = C_L - N\,(C_{Me} - [Me]).$$

Ці значення [L] використовують при розрахунку функцій F (L).

## Лабораторна робота 1
## Визначення ступінчастих констант утворення піридинових комплексів срібла методом Ледена

Робота полягає у визначенні рівноважної концентрації $Ag^+$ за допомогою вимірювання електродного потенціалу ланцюга:

$$Ag \mid Ag^+, Py \mid LiNO_3 \mid KCl \mid AgCl \mid Ag$$

Складають ряд сумішей, що містять одну і ту саму початкову концентрацію срібла ($2\cdot10^{-3}$ М) і різні кількості піридину ($C_{Py}$ = 0,01 - 0,3 М) при постійній іонній силі, що дорівнює 0,5 ($LiNO_3$). За отриманими значеннями електродного потенціалу розраховують рівноважну концентрацію $Ag^+$-іона за рівнянням

$$\lg[Ag^+]_n = \lg 0{,}002 - \frac{E - E_n}{0{,}06}, \qquad (16)$$

де E - значення електродного потенціалу у відсутність аміну;

$E_n$ - значення потенціалу при перемінних кількостей піридину;

n – номер досліду.

Потім для кожного досліду розраховують значення N за формулою

$$N = \frac{E_{n+1} - E_n}{0{,}06\lg\dfrac{C'_{Py}}{C''_{Py}}}. \qquad (17)$$

Знаючи N, знаходять для кожного досліду рівноважну концентрацію піридину

$$[Py] = C_{Py} - N\,(C_{Ag^+} - [Ag^+]). \qquad (18)$$

За рівнянням (11) обчислюють $F_1(Py)$ і будують графік залежності $F_I(Py)$ від [Py] і, екстраполюючи криву на [Py] = 0, отримують значення $\beta_1$. За рівнянням (12) обчислюють $F_2(Py)$ і, екстраполюючи графік цієї функції на [Py] = 0, одержують $\beta_2$.

***Завдання.*** Визначити ступінчасті константи стійкості піридинових комплексів срібла.

***Необхідні розчини, посуд, прилади:***

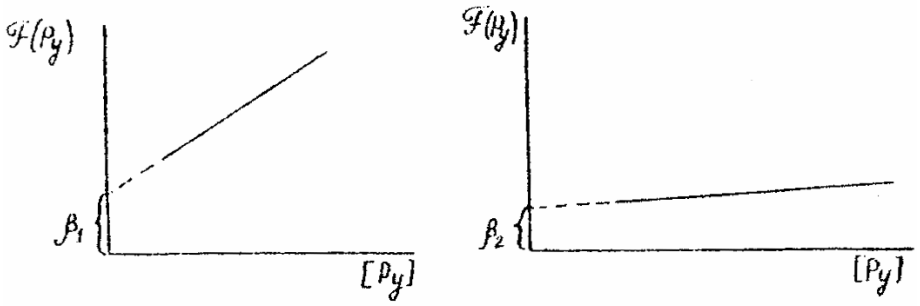
1. 0,1 М розчин $AgNO_3$; 5 М водний розчин піридину.
2. 2 М розчин $LiNO_3$; насичений розчин KCl.
3. Стакани містк. 50 мл – 2 шт.
4. Піпетки містк. 10, 5 та 1 мл.
5. Мікробюретка містк. 2 мл – 1 шт.
6. pH-метр – мілівольтметр pH-121.

***Методика виконання роботи.*** У pH-метричний стакан наливають 0,5 мл 0,1 М розчину $AgNO_3$, 5 мл 2 М розчину $LiNO_3$ і 19,5 мл дистильованої води. Вимірюють значення електродного потенціалу E. Потім доливають 0,05 мл 5 М розчину піридину і вимірюють значення $E_1$. Знову доливають 0,05 мл розчину піридину і вимірюють значення $E_2$. Таким чином, доливаючи по 0,05 мл 5 М розчину піридину (до $C_{Py}$ = 0,10 М), вимірюють значення $E_3$, $E_4$, $E_5$ і т.д. Коли концентрація піридину досягне 0,1 М, то доливають по 0,25 мл Py, змінюючи $C_{Py}$ від 0,1 М до 0,3 М, і вимірюють значення електродних

потенціалів для кожного досліду. За отриманими значеннями електродних потенціалів розраховують рівноважну концентрацію $Ag^+$-іонів за рівнянням (16), потім вираховують значення N за рівнянням (17), яке доэволяє за рівнянням (18) визначити рівноважну концентрацію [Ру] для кожного досліду. Після цього за рівнянням (11) вираховують $F_1$(Ру). Експериментальні дані записують у таблицю.

| № п/п | $C_{Py}$, М | Е | $[Ag^+]$, г-іон/л | N | [Ру], М | $F_1$ (Ру) | $F_2$ (Ру) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | |

За даними таблиці будують графік залежності $F_1$(Ру) від [Ру] і, екстраполюючи криву на [Ру] = 0, одержують значення $\beta_1$. Потім обчислюють значення $F_2$(Ру) і, екстраполюючи графік цієї функції на [Ру] = 0, одержують $\beta_2$.




*а* *б*

Рис. Графіки залежності $F_1$ (Ру) (*а*) і $F_2$ (Ру) (*б*) від рівноважної концентрації піридину.

## Лабораторна робота 2

## Визначення ступінчастих констант утворення аміачних комплексів срібла методом Ледена

Робота полягає у визначенні рівноважної концентрації $Ag^+$ за допомогою вимірювання електродного потенціалу ланцюга

$$Ag \mid Ag^+, NH_3 \mid LiNO_3 \mid KCl \mid AgCl \mid Ag$$

Складають ряд сумішей, що містять однакові початкові концентрації срібла ($2\cdot10^{-3}$ М) і змінні кількості аміаку ($C_{HN_3}$ = 0,002 - 0,02 М) при постійній іонній силі, яка становить 0,2 ($LiNO_3$). За отриманими значеннями електродного потенціалу розраховують рівноважну концентрацію $Ag^+$-іона за рівнянням

$$\lg[Ag^+]_n = \lg 0{,}002 - \frac{E - E_n}{0{,}06}. \qquad (1)$$

де Е - значення електродного потенціалу у відсутність аміаку;

$E_n$ - значення потенціалу при змінних кількостей аміаку;

n - номер досліду.

Потім для кожного досліду можна розрахувати значення N за формулою

$$N = \frac{E_{n+1} - E_n}{0{,}061 \lg \frac{C'_{NH_3}}{C''_{NH_3}}}. \qquad (2)$$

Однак через відносну низьку стійкість комплексів срібла з аміаком доцільніше прийняти, що N=2, а при побудові графіків для $F_1$ та $F_2$ від $[NH_3]$ проігнорувати перші декілька точок, які сильно відхиляються від прямолінійної ділянки кривої.

Далі знаходять для кожного досліду рівноважну концентрацію аміаку

$$[NH_3] = C_{NH_3} - N(C_{Ag^+} - [Ag^+]). \qquad (3)$$

За рівнянням

$$\frac{C_{Ag^+} - [Ag^+]}{[Ag^+][NH_3]} = F_1(NH_3) \qquad (4)$$

обчислюють $F_1(NH_3)$, будують графік залежності $F_1(NH_3)$ від $[NH_3]$ і, екстраполюючи криву на $[NH_3] = 0$, одержують $\beta_1$. За рівнянням

$$F_2(NH_3) = \frac{F_1(NH_3) - \beta_1}{[NH_3]} \qquad (5)$$

обчислюють $F_2(NH_3)$ і, екстраполюючи графік цієї функції на $[NH_3] = 0$, отримують $\beta_2$.

***Завдання***. Визначити ступінчасті константи стійкості комплексів срібла з аміаком.

***Необхідні розчини, посуд, прилади:***

1. 0,1 М розчин $AgNO_3$; 1 М розчин аміаку.
2. 2 М розчин $LiNO_3$; насичений розчин KCl.
3. Стакани містк. 50 мл – 2 шт.
4. Піпетки містк. 10, 5 та 1 мл.
5. Мікробюретка містк. 2 мл.
6. pH-метр - мілівольтметр pH-121.

***Методика виконання роботи.*** У pH-метричний стакан наливають 0,5 мл 0,1 М розчину $AgNO_3$, 2,5 мл 2 М розчину $LiNO_3$ і 22,0 мл дистильованої води. Вимірюють значення електродного потенціалу E. Потім доливають 0,05 мл 1 М розчину аміаку і вимірюють значення $E_1$. Знову доливають 0,05 мл розчину аміаку і вимірюють значення $E_2$. Таким чином, доливаючи по 0,05 мл 1 М розчину аміаку (приблизно до $V_{NH_3} = 1$ мл), вимірюють значення $E_3$, $E_4$, $E_5$ і т.д. За отриманими значеннями електродних потенціалів розраховують рівноважну концентрацію $Ag^+$ за рівнянням (1). Потім обчислюють за рівнянням (3) рівноважну концентрацію $[NH_3]$ для кожного досліду. Після цього за рівнянням (4) обчислюють $F_1(NH_3)$. Експериментальні дані записують у таблицю

| $V(NH_3)$, мл | $C_{NH_3}$, М | E, В | $[Ag^+]$, М | $[NH_3]$, М | $F_1(NH_3)$ | $F_2(NH_3)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | |

За даними таблиці будують графік залежності $F_1(NH_3)$ від $[NH_3]$ і, екстраполюючи криву на $[NH_3] = 0$, отримують значення $\beta_1$. Потім обчислюють значення $F_2(NH_3)$ і, екстраполюючи графік цієї функції на $[NH_3] = 0$, одержують $\beta_2$.

## Лабораторна робота 3
## Визначення ступінчастих констант утворення комплексів срібла з метиламіном методом Ледена

Робота полягає у визначенні рівноважної концентрації $Ag^+$ за допомогою вимірювання електродного потенціалу ланцюга

$$Ag \mid Ag^+,\ CH_3NH_2 \mid LiNO_3 \mid KCl \mid AgCl \mid Ag$$

Складають ряд сумішей, що містять однакові початкові концентрації срібла ($2\cdot10^{-3}$ М) і змінні кількості метиламіну ($C_{CH_3NH_2} = 0{,}016$ - $0{,}080$ М) при сталій іонній силі, що становить 0,2 ($LiNO_3$). За отриманими значеннями електродного потенціалу розраховують рівноважну концентрацію $Ag^+$-іона за рівнянням

$$\lg[Ag^+]_n = \lg 0{,}002 - \frac{E - E_n}{0{,}06}. \qquad (1)$$

де E – значення електродного потенціалу у відсутність метиламіну;

$E_n$ – значення потенціалу при змінних кількостях метиламіну;

n – номер досліду.

Потім для кожного досліду розраховують значення N за формулою

$$N = \frac{E_{n+1} - E_n}{0{,}06 \lg \dfrac{C'_{CH_3NH_2}}{C''_{CH_3NH_2}}}. \qquad (2)$$

Знаючи N, знаходять для кожного досліду рівноважну концентрацію метиламіну

$$[CH_3NH_2] = C_{CH_3NH_2} - N(C_{Ag^+} - [Ag^+]). \qquad (3)$$

За рівнянням

$$\frac{C_{Ag^+} - [Ag^+]}{[Ag^+][CH_3NH_2]} = F_1(CH_3NH_2) \qquad (4)$$

обчислюють $F_1(CH_3NH_2)$ і будують графік залежності $F_1(CH_3NH_2)$ від $[CH_3NH_2]$ і, екстраполюючи криву на $[CH_3NH_2] = 0$, одержують $\beta_1$.

За рівнянням

$$F_2(CH_3NH_2) = \frac{F_1(CH_3NH_2) - \beta_1}{[CH_3NH_2]} \qquad (5)$$

обчислюють $F_2(CH_3NH_2)$ і, екстраполюючи графік цієї функції на $[CH_3NH_2] = 0$, одержують $\beta_2$.

***Завдання.*** Визначити ступінчасті константи стійкості комплексів срібла з метиламіном.

***Необхідні розчини, посуд, прилади:***

1. 0,1 М розчин $AgNO_3$; 1 М розчин метиламіну.
2. 2 М розчин $LiNO_3$; насичений розчин KCl.
3. Стакани містк. 50 мл – 2 шт.
4. Піпетки містк. 10, 5 та 1 мл.
5. Мікробюретка містк. 2 мл.
6. pH-метр – мілівольтметр pH-121.

***Методика виконання роботи***. У pH-метричний стакан наливають 0,5 мл 0,1 М розчину $AgNO_3$, 2,5 мл 2 М розчину $LiNO_3$ і 22,0 мл дистильованої води. Вимірюють значення електродного потенціалу E. Потім доливають 0,4 мл 1 М розчину метиламіну і вимірюють значення $E_1$. Знову доливають 0,2 мл розчину метиламіну і вимірюють значення $E_2$. Таким чином, доливаючи по 0,2 мл 1 М розчину метиламіну (до $C_{CH_3NH_2} = 0{,}08$ М), вимірюють значення $E_3$, $E_4$, $E_5$ і т.д. За отриманими значеннями електродного потенціалу розраховують рівноважну концентрацію $[Ag^+]$ за рівнянням (1). Потім за рівнянням (2) обчислюють значення N, що дозволяє за рівнянням (3) визначити рівноважну концентрацію $[CH_3NH_2]$ для кожного досліду. Після цього за рівнянням (4) обчислюють $F_1(CH_3NH_2)$. Дані записують у таблицю

| № п/п | $C_{CH_3NH_2}$, М | E | $[Ag^+]$, г-іон/л | N | $[CH_3NH_2]$, М | $F_1(CH_3NH_2)$ | $F_2(CH_3NH_2)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | |

За даними таблиці обчислюють $F_1(CH_3NH_2)$ і, екстраполюючи криву на $[CH_3NH_2] = 0$, одержують значення $\beta_1$. Потім обчислюють значення $F_2(CH_3NH_2)$ і, екстраполюючи графік цієї функції на $[CH_3NH_2] = 0$, одержують $\beta_2$. .