МЕТОД Б'ЄРУМА (МЕТОД ВІДПОВІДНИХ РОЗЧИНІВ)

Мета роботи. Визначити ступінчасті константи нестійкості роданідних комплексів кобальту за допомогою спектрофотометричного методу дослідження реакцій у розчинах.

У цьому методі порівнюються розчини, що містять різні концентрації речовин М і А, але мають однакові значення $\bar{n}$ (так звані відповідні розчини). Для таких розчинів

$$\bar{n}' = \bar{n}'' = \frac{C'_A - [A]}{C_M'} = \frac{C''_A - [A]}{C_M''}. \quad (1)$$

Величина [А], що визначає розподіл іонів металу між різними комплексами, однакова в обидвох розчинах. У зв'язку з цим середні або уявні коефіцієнти молярного поглинання

$$\bar{\varepsilon} = \frac{D}{l\, C_M} \quad (2)$$

для даних розчинів також однакові. Рівняння (1) може бути розв'язане як щодо [А], так і щодо $\bar{n}$:

$$[A] = \frac{C_A' C_M'' - C_A'' C_M'}{C_M'' - C_M'}, \quad (3)$$

$$\bar{n} = \frac{C_A'' - C_A'}{C_M'' - C_M'}. \quad (4)$$

Для визначення [А] і $\bar{n}$ за формулами (3) і (4) вимірюють оптичні густини двох серій розчинів, у кожній з яких C_M = const, а C_A поступово збільшується. Серії розчинів відрізняються величинами C'_M і C''_M. Розрахувавши за допомогою формули (2) значення $\bar{\varepsilon}$, будують на одному кресленні дві криві залежності $\bar{\varepsilon} = f(C_A)$ для двох серій дослідів. Горизонтальна пряма, проведена через точки з однаковим значенням $\bar{\varepsilon}$, зв'язує відповідні розчини, для яких можуть бути визначені величини C'_A і C''_A при даних C'_M і C''_M. Потім за формулою (3) розраховують для цих розчинів концентрацію [А] і, нарешті, за формулою (4) знаходять функцію утворення $\bar{n}$. Такі розрахунки дозволяють побудувати "криві утворення", тобто криві залежності $\bar{n} = f([pA])$, які використовуються для розрахунку ступінчастих констант нестійкості (K_n).

При визначенні значення K_n використовують наближені розрахунки: на кривій утворення вибирають значення p[A], що відповідають точкам кривої, з $\bar{n}$ = 0,5; 1,5; 2,5 і т.д. Такий простий метод розрахунку (визначення) констант K_n дає точні значення у випадках, якщо константи ступінчастого комплексоутворення істотно відрізняються одна від одної. При невеликій відмінності констант слід застосовувати більш складні методи розрахунку.

Лабораторна робота
Визначення ступінчастих констант нестійкості роданідних комплексів кобальту(II) методом Б'єрума

Іони кобальту взаємодіють із роданідом з утворенням ряду комплексів: $Co(SCN)^+$, $Co(SCN)_2$, $Co(SCN)_4^-$. Роданідні комплекси кобальту, як і інших металів, малостійкі у водних розчинах і характеризуються ступінчастим комплексоутворенням. Тому при колориметричному визначенні кобальту завжди користуються неводними розчинниками, які значно зменшують дисоціацію роданідних комплексів. Таким органічним розчинником є ацетон.

Завдання. Визначити ступінчасті константи нестійкості роданідних комплексів кобальту у водно-ацетоновому середовищі.

Необхідні розчини, посуд, прилади

1. 0,05 М розчин нітрату кобальту.
2. 1 М розчин роданіду калію.
3. 2 М розчин нітрату літію.
4. Ацетон.
5. Колбочки містк. 25 мл – 10 шт.
6. Піпетки містк. 1 мл з поділками – 1 шт.
   Піпетки містк. 2 мл з поділками – 1 шт.
   Піпетки містк. 5 мл з поділками – 2 шт.
   Піпетки містк. 10 мл з поділками – 1 шт.
7. Спектрофотометр СФ-4 .

Методика виконання роботи. У 10 мірних колб на 25 мл вводять 1 мл 0,05 М розчину нітрату кобальту, 2,5 мл 2 М розчину нітрату літію, 12,5 мл ацетону. Потім у ці колби вводять змінні кількості 1 М розчину роданіду калію: 1,0; 1,1; 1,2; ... 1,8; 1,9 мл; дистильованою водою доводять об'єм розчину до мітки. Розчини перемішують і вимірюють оптичну густину при 625 нм (на СФ-4, l = 1 см), розчин порівняння – розчин нульової проби. Аналогічним чином готують другу серію розчинів, доливаючи в кожну колбочку по 0,5 мл 0,05 М розчину солі кобальту; кількість інших реактивів як у попередньому випадку. Отримані в такий спосіб розчини після перемішування фотометрують на СФ-4, l = 1 см, λ = 625 нм.

Розрахувавши за допомогою формули (2) значення $\bar{\varepsilon}$, будують на одному кресленні дві криві залежності $\bar{\varepsilon} = f(C_{SCN^-})$ для двох серій дослідів. Горизонтальна пряма, проведена через точки з однаковим значенням $\bar{\varepsilon}$, зв'язує відповідні розчини, для яких визначають величини C'_{SCN^-} і C''_{SCN^-} – при даних $C'_{Co^{2+}}$ і $C''_{Co^{2+}}$. Потім за формулою (3) розраховують для цих розчинів концентрації $[SCN^-]$ і, нарешті, за формулою (4) знаходять функцію утворення $\bar{n}$ і будують криву залежності $\bar{n} = f(-\lg[SCN^-])$, яку використовують для розрахунку ступінчастих констант нестійкості K_n.