Л Е К Ц І Я 1

ОСНОВНІ ПРИНЦИПИ ВИКОРИСТАННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В АХ. КЛАСИФІКАЦІЯ АНАЛІТИЧНИХ РЕАКЦІЙ НА ОСНОВІ КУ

П Л А Н

1. ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ХІМІЇ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК
2. ФАКТОРИ, ЯКІ ВИЗНАЧАЮТЬ УТВОРЕННЯ КОМПЛЕКСІВ У РОЗЧИНІ
3. НАЗВИ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК
4. РІВНОВАГИ РЕАКЦІЙ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ

Як відомо, аналітична хімія, в значній мірі, опирається на досягнення інших дисциплін. До них, в першу чергу, належать хімічні комплексні сполуки. Але і хімія комплексних сполук також багато зобов'язана аналітичній хімії, вимоги якої стали стимулом для розвитку ряду областей координаційної хімії. Більшість методів розділення і багато методів визначення елементів ґрунтуються на реакціях утворення і використанні тих чи інших аналітичних властивостей комплексних сполук. Реакція комплексоутворення широко використовується також для маскування елементів (металів, іонів), які заважають визначенню чи розділенню компонентів. Тому властивості комплексних сполук і можливості їх використання в аналізі повинен знати кожний хімік-аналітик.

Іони більшості металів утворюють багато комлексних сполук, які відрізняються за своїм складом, будовою, стійкістю, кінетичними характеристиками та іншими властивостями. Тому переважна більшість методів виявлення, розділення і кількісного визначення елементів в тій чи іншій мірі пов'язана із реакціями комплексоутворення.

I. Самі комплексні сполуки в ряді випадків використовуються як достатньо селективнодіючі осаджувачі:

NH_4^+ -іон осаджують у вигляді $K_2[HgJ_4]$

Fe^{2+} - іон осаджують у вигляді $K_3[Fe(CN)_6]$

Fe^{3+} - іон осаджують у вигляді $K_4[Fe(CN)_6]$

II. Якщо процес комплексоутворення супроводжується появою забарвлених сполук, то така реакція може бути використана для визначення, наприклад, іона комплексоутворювача, а, іноді, для його кількісного визначення.

Забарвлені комплексні сполуки утворюють Fe^{3+}, Cr^{3+}, Cu^{2+} з неповністю заповненою d-оболонкою.

III. Утворення забарвлених комплексних сполук широко використовується у фотометричному аналізі для кількісного визначення елементів. В основі цього оптичного методу аналізу лежить об'єднаний закон світлопоглинання розчинів, який встановлює кількісний зв'язок між світлопоглинанням розчину, концентрацією поглинаючої речовини і товщиною поглинаючого шару.

IV. Процес комплексоутворення використовується для маскування іону, який заваждає; при цьому іон, що заваджає, переходить в стійкий безколірний комплекс.

Fe(III) маскують іонами F^- перед визнач. Со тіоціанатом амонію.

Екстракційний метод широкого використовує маскування іонів металів.

V. Індивідуальність елементів в комплексних сполуках проявляється у більш вираженій формі, ніж у випадку, коли вони присутні у розчині у вигляді простих іонів, тому і різниця аналітичних властивостей близьких за властивостями елементів є більш значною, якщо вони представлені комплексними сполуками. Саме тому в практиці аналізу при виявленні, розділенні і кількісному визначенні елементів часто використовують поєднання процесів комплексних сполук з осадженням, екстракцією, хроматографією, дистиляцією тощо.

VI. Різна здатність елементів до комплексоутворення може бути способом їх розділення. У всіх схемах систематичного аналізу на цій чи іншій стадії використовується розділення елементів з допомогою таких лігандів як NH_3, OH^-, Cl^-.

Наприклад: аміачно-фосфатний метод аналізу, розділення III і II аналітичних груп катіонів з допомогою надлишку NH_3.

VII. Різна стійкість комплексних сполук металів з однаковими лігандами дозволяє проводити більш точні розділення близьких за властивостями елементів, наприклад таких Cu і Cd, Ni і Co. Якщо, наприклад, проводити осадження Cu(I) і Cd(II) з допомогою H_2S, навіть при контрольованому значенні кислотності розчину, кількісного розділення досягти не вдається. Але, якщо по-

передньо перевести Cu(I) і Cd(II) в ціанідні комплекси, які характеризуються різною стійкістю ($\lg\beta_{[Cd(CN)_4]^{2-}} = 18{,}9$, $\lg\beta_{[Cu(CN)_4]^{3-}} = 30{,}3$), то це дозволяє при дії H_2S легко розділити їх кількісно: менш стійкий комплекс Cd(II) руйнується, а більш стійкий комплекс Cu(I) залишається в розчині.

VIII. Можна використовувати і різні кінетичні властивості комплексних іонів. Наприклад, Cr(III) і Fe(III) мають багато подібних властивостей і перед виявленням їх потрібно розділити. Проте їх аква комплекси значною мірою є відімінні за кінетичними властивостями:

$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ є інертним комплексом, а

$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ - лабільний комплекс, що дає можливість їх виявлення і кількісного визначення. При дії ЕДТА (Na_2H_2Y) на розчин комплексів Cr(III) і Fe(III) проходить реакція тільки із лабільним комплексом:

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + H_2Y^{2-} = [FeY]^- + 2H_3O^+ + 4H_2O$$

Після цього розчин нагрівають і тоді вже йде утворення комплексонату $[CrY]^-$.

IX. Процес комплексоутворення може служити конкуруючою реакцією при зміщенні рівноваги; це відноситься до кислотно-основної, окислювально-відновлюваної та гетерогенної рівноваг.

X. Процес комплексоутворення широко використовується і при кількісних визначеннях елементів і, перш за все, в титриметричному аналізі (комплексонометрія).

1. ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ХІМІЇ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

У 1891 р. А. Вернер в праці "До теорії спорідненості і валентності" (яка була представлена на конкурс на заміщення вакантної викладацької посади) пояснив утворення так званих "молекул комплексів" із стабільних валентнонасичених сполук, чого не могла пояснити раніше розповсюджена теорія валентності.

Теорія Вернера базувалась на припущенні, що хімічна спорідненість є силою притягнення, яка рівномірно розповсюджується у всі боки від центрального атома. Із цього припущення випливає, що кожний атом може взаємодіяти з визначеним, максимальним числом атомів, молекул, іонів, радикалів, яке визначається просторовими співвідношеннями. Це максимально можливе число приєднуваних лігандів називається *координаційним числом(КЧ)*: воно змінюється в залежності від типу центрального атома М, а для одного і того ж центрального атома – в залежності від валентності атому і типу ліганду (табл. 1). Найчастіше КЧ=6, менше КЧ=4, іноді 2 і 8, дуже рідко 3, 5, 7.

Революційне значення теорії Вернера було в тому, що за цією теорією, найближчі до центрального М ліганди L розміщуються у трьохвимірному просторі. Структура із центрального атома М і "першої координаційної" або "лігандної сфери" найближчих лігандів L називається *комплексом* і при написанні формули сполуки береться у квадратні дужки.

Згідно концепції Вернера про просторову "координаційну сферу", передбачається існування багаточисленних, теоретично передбачуваних ізомерних сполук; було показано, що в цьому випадку теорія узгоджується із експериментом).

2. ФАКТОРИ, ЯКІ ВИЗНАЧАЮТЬ УТВОРЕННЯ КОМПЛЕКСІВ У РОЗЧИНІ

Поняття *"комплексні сполуки"* звичайно використовують для позначення сполук більш або менш складного складу, які утворюються в результаті взаємодії простих іонів або молекул, які можуть існувати і у вільному вигляді. Але слід підкреслити, що прості іони дуже рідко існують як такі, і то тільки, в газовій фазі, тоді як в розчині вони завжди сольватовані. Молекули розчинника більш або менш міцно зв'язані з іонами, молекули першої сольватної оболонки розміщені навколо іона в певному порядку. Таким чином, іони утворюють в розчинах сольоватні комплекси (у водних розчинах – аквакомплекси) з моле-

кулами розчинника. Кількість і розміщення молекул розчинника навколо іона визначається об'ємом іона, густиною заряду на ньому і просторовими вимогами молекул розчинника. Отже, реакцію утворення комплексних сполук в розчині можна розглядати як реакцію обміну молекул розчинника на молекули лігандів

$$[M(H_2O)_n]^+ + L \rightarrow [M(H_2O)_{n-1}L] + H_2O\ ,$$

де M – центральний атом,

L – ліганд.

В комплексах металів *центральний іон* – це іон металу або протон, ліганд - неорганічний або органічний аніон або нейтральна молекула. В процесі комплексоутворення молекули розчинника (які оточують М) можуть послідовно заміщуватися іонами або молекулами ліганду, що в підсумку приводить до утворення комплексу MeL_n, де n – число лігандів у комплексі. Це число рівне КЧ, якщо ліганди утворюють з центральним атомом тільки один зв'язок. Заряд комплексу, який утворився може відрізнятися від заряду вихідного сольватованого іону. Знак і величина заряду комплексу визначається алгебраїчною сумою зарядів іонів, які утворюють комплексні сполуки. Наприклад,

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$[ZnCl_2(H_2O)_2]^o$
$+2 + 4\cdot0 = +2$	$+3 + 6\cdot(-1) = -3$	$+2 + 2\cdot(-1) + 2\cdot0 = 0$

В хімічну формулу комплексної сполуки входить число іонів металу і лігандів, які утворюють комплекс і заряд комплексу. В деяких випадках КЧ іонів металів, які утворюють комплекс, характерне для цього іону. Так, КЧ центрального іону в комплексах Co(III), Pt(IV) і Cr(III), як правило, дорівнює 6. КЧ залежить від ступеня окислення металів, але часто також і від природи ліганду. Наприклад, Pd(IV) утворює комплексні сполуки з КЧ=6, тоді як Pd(II), як правило, має в комплексних сполуках КЧ=4. КЧ Ni в ціанідному комплексі є 4, а в аміачному - 6.

Монодендантні ліганди це ті , які зв'язані з центральним атомом однією парою електронів.

Деякі молекули та іони містять декілька груп, які здатні витісняти молекули води із найближчої оболонки до центрального атому. Такі ліганди називаються *полідендантними*. В комплексах з ними можуть утворюватися цикли. Такі типи комплексів називаються *хелатами*.

Комплекси бувають однолігандними, змішанолігандними, багатоядерними.

Утворення комплексів добре описується електронною теорією кислот і основ Льюїса. За цією теорією при утворенні координаційного зв'язку акцептор електронів [Кислота Льюїса] взаємодіє з донором електронів [Основа Льюїса].

За Льюїсом, в результаті реакції нейтралізації заповнюється електронна оболонка акцептора; при цьому особливо стійкі комплекси, центральний атом яких має конфігурацію інертного газу.

Кислота Льюїса (акцептор)	+	Основа Льюїса (донор)	=	Координаційна сполука
M^{n+}	+	xL	=	$[ML_x]^{n+}$
SO_3	+	O^{2-}	=	$[SO_4]^{2-}$
BF_3	+	F^-	=	$[BF_4]^-$
$CoCl_3$	+	$3Cl^-$	=	$[CoCl_6]^{3-}$
Cu^{2+}	+	$4NH_3$	=	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$
Cu^+	+	$4CN^-$	=	$[Cu(CN)_4]^{3-}$
Fe^{2+}	+	$6CN^-$	=	$[Fe(CN)_6]^{4-}$

Наприклад, Fe(II) має 14 електронів на M- і N– оболонках. Приєднуючи 6 електронних пар від 6 іонів CN^-, оболонка добудовується до електронної конфігурації криптону з 18 електронами на M-оболонці і 8 електронами на N–оболонці.

3. НАЗВИ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

1. В назві комплексу його складові частини згадуються в наступній послідовності : ліганд, іон металу і ступінь окислення металу латинськими цифрами. Перед назвою ліганду вказується кількість лігандів : ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- тощо (використовуються грецьці назви чисел). До закінчення назв негативно заряджених лігандів додається суфікс **-о** (хлоро, бромо, ціано тощо).

$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ гексааміннікель (П)

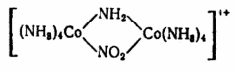
$[Zn(H_2O)_4]^{2+}$ тетрааквацинк (II)

2. Назви змішанолігандних комплексів утворюються в наступній послідовності: назва негативно зарядженого ліганду, а потім нейтрального; монодентатні ліганди називають перед полідентатними.

$[CoCl_2(NH_3)_4]^+$ дихлоротетраамінкобальт (III)

$[Cuen(NH_3)_4]^{2+}$ етилендіамінтетраамінкупрум (II)

3. У поліядерних комплексах мостиковий ліганд відзначається грецькою буквою μ.



октаамін-μ-амідо-μ-нітрокобальт(III)

4. У випадку геометричних ізомерів комплекс має *цис*-форму, коли ліганди розташовані поруч один з одним, і *транс-форму* — коли ліганди знаходяться один навпроти другого.

5. Якщо ліганд утворює негативно заряджений аніонний комплекс з іоном металу, до назви металу додається суфікс **-ат,** і якщо необхідно, використовується латинська назва металу, наприклад:

$[Fe(CN)_6]^{3-}$ - гексаціаноферрат(Ш);

$[ZnCl_4]^{2-}$ - тетрахлороцинкат(П).

Назви органічних молекулярних комплексів (чи аддуктів), що утворюються головним чином у неполярних розчинниках між органічними молекулами в результаті обміну електронної пари, звичайно складаються за іншими правилами. Тому що в порівнянні з комплексами металів молекулярні комплекси мають набагато менше значення в аналітичній хімії.

4. РІВНОВАГИ РЕАКЦІЙ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ

Утворення комплексів металів можна описати наступним загальним рівнянням:

$$mM + nL = M_mL_n \qquad (1.1)$$

Термодинамічна константа цієї реакції описується виразом

$$\beta'_{M_mL_n} = \frac{a_{M_mL_n}}{a_M^m \cdot a_L^n} \qquad (p,\ T = \text{const}), \qquad (1.2)$$

де a — активності часток, позначених у підрядкових індексах.

$\beta'_{M_mL_n}$ вираховується на основі відповідних термодинамічних констант

$$\beta'_{M_mL_n} = \frac{\Delta G^o}{RT}$$

Якщо активності записати як добуток концентрації і коефіцієнтів активностей, то вираз(1.2) прийме наступний вигляд:

$$\beta'_{M_mL_n} = \frac{[M_mL_n]}{[M]^m[L]^n} \cdot \frac{f_{M_mL_n}}{f_M^m \cdot f_L^n} \qquad (1.3)$$

де квадратні дужки позначають концентрації в молях **на** літр і f — коефіцієнти активності. Заряди для простоти опущені.

Відповідно до теорії *Дебая — Хюккеля,* коефіцієнти активності в розведених розчинах у першому наближенні визначаються тільки іонною силою розчину. У звичайно використовуваних в аналітичній хімії розчинах з помірними концентраціями електролітів коефіцієнти активності окремих іонів можна розрахувати з досить гарною точністю за рівнянням Девіса

$$-\lg f_{z^+} = Az^2\left(\frac{\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} - 0.2\mu\right) \qquad (1.4)$$

де μ— іонна сила розчину: $\mu = \frac{1}{2}\sum C_i z_i^2$ (1.5)

У цьому виразі ***C*** позначає концентрацію індивідуальних іонів у розчині в молях на літр, z - заряд іону. Для водних розчинів при кімнатній температурі константа A дорівнює 0,512.

Коефіцієнти активності ковалентних незаряджених сполук можна приблизно оцінити за рівнянням

$$\lg f_o = b\mu$$

де b — експериментальна константа, значення якої залежить від природи речовини; її величина коливається від 0,01 до 0,1. Таким чином, при μ <1 коефіцієнти активності нейтральних сполук можна не враховувати.

При заданій постійній іонній силі перший член у правій частині рівняння (1.3), називаний концентраційною константою, відрізняється від значення < при μ = 0 на постійну величину. При μ = 0 коефіцієнти активності будь-яких часток дорівнюють одиниці і концентраційна константа стає рівна термодинамічній. Під концентраційною константою при даній іонній силі будемо розуміти константу рівноваги комплексоутворення (чи загальну константу стійкості, див. нижче)

$$\beta^C_{M_mL_n} = \frac{[M_mL_n]}{[M]^m[L]^n} \qquad (\text{p, T, } \mu = \text{const}). \qquad \mathbf{(1.6)}$$

В аналітичній практиці звичайно мають справу з розчинами реагентів (іонів металів, комплексів і т.д.) визначеної концентрації. Для визначення констант рівноваг комплексоутворення якими-небудь аналітичними методами вимірюють аналітичні концентрації компонентів реакції комплексоутворення чи пропорційні їм фізико-хімічні величини. Очевидно, що з найменшою помилкою константи одержують при використанні аналітичних методів визначення концентрацій компонентів, за якими потім розраховують константи при заданій іонній силі. Крім того, константи, визначені при заданій іонній силі [рівняння (1.6)], можна вважати практично постійними для розчинів з іонною силою 0,1-0,5. На практиці найчастіше мають справа з такими розчинами, оскільки в цьо-

му інтервалі іонної сили середні коефіцієнти активності міняються мало. Звичайно в літературі приводять константи рівноваг при μ= 0,1. Для більшості розрахунків ці значення можна використовувати без поправок на іонну силу.

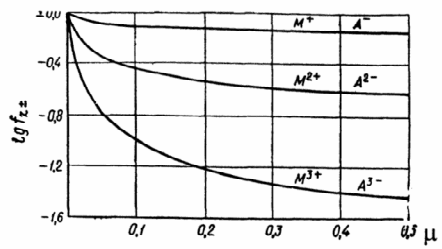


Рис. 1.1. Залежність логарифмів середніх коефіцієнтів активностей іонів різного заряду, розрахованих за рівнянням Девіса, від іонної сили розчину.

На мал. 1.1 показана залежність середніх коефіцієнтів активностей іонів різних зарядів (у логарифмічному масштабі) від іонної сили розчину. Як випливає з рисунка, коефіцієнти активності при зміні іонної сили розчину від 0,1 до 0,5 міняються менше, ніж при її зміні від 0 до 0,1. Особливо мало міняються коефіцієнти активності однозарядних іонів.

Тому що практично активність протонів визначається електрометричним методом за допомогою pH-метра, а концентрацію лігандів і комплексів звичайно визначають спектрофотометричними методами, за пропозицією Рінгбома, доцільно застосовувати так звані змішані константи, тобто замість концентрацій використовувати активності тільки у випадку водневих і гідроксид-іонів.

Константи рівноваг при нульовій іонній силі (термодинамічні константи) звичайно можна визначити виміром рівноважних констант у розчинах з різною іонною силою з наступною екстраполяцією на нульову іонну чи силу розрахунковими методами.

Якщо відомі середні коефіцієнти активності [рівняння (1.3)], то можливі і зворотні розрахунки.

Для полегшення розрахунків звичайно користуються рівняннями в логарифмічній формі

$$\lg \beta^{t} = \lg \beta^{c} + \lg f_{MmLn} - m \lg f_{M} - n \lg f_{L} \qquad (1.7)$$

$$\lg \beta^{C} = \lg \beta^{t} - \lg f_{MmLn} + m \lg f_{M} + n \lg f_{L} \qquad (1.8)$$

Розрахунки коефіцієнтів активностей іонів з різними зарядами значно спростяться, якщо врахувати, що

$- \lg f_z = -z^2 \lg f_1$ (μ=const) [див. рівняння (1.4)].

Рівноваги утворення моноядерних комплексів

Рівноваги утворення моноядерних комплексів будуть розглянуті більш докладно, чим рівноваги утворення поліядерних комплексів. Хоча поліядерні комплекси в практичних дослідженнях зустрічаються так само часто, як і моноядерні, однак у більшості випадків при розрахунках їх утворенням можна знехтувати, особливо при низьких концентраціях.

Комплекси звичайно утворюються ступенево, відповідно до наступних рівнянь реакцій (природно, передбачається, що координаційна сфера містить молекули води):

$$M + L = ML$$
$$ML + L = ML_2$$
.....
.....
.....
$$ML_{n-1} + L = ML_n$$

Ступеневі константи стійкості, що характеризують утворення різних комплексів, визначаються наступними виразами:

$$K_1^t = \frac{a_{ML}}{a_M a_L}, \quad K_2^t = \frac{a_{ML_2}}{a_{ML} a_L}, \quad K_n^t = \frac{a_{ML_n}}{a_{ML_{n-1}} a_L} \qquad (1.9)$$

Використовуючи процедуру послідовних підстановок, одержимо набір рівнянь

$$a_{M} = K_1^t a_M a_L, a_{M_2} = K_2^t a_M a_L = K_1^t K_2^t a_M a_L^2$$
$$a_{Mn} = K_1^t ... K_n^t a_M a_L^n \qquad (1.10)$$

Позначивши добуток ступеневих констант стійкості символом β і використовуючи відповідні підрядкові позначення, одержимо

$$\beta_1^t = \frac{a_{ML}}{a_M a_L} = K_1^t$$
$$\beta_2^t = \frac{a_{ML_2}}{a_M a_L^2} = K_1^t K_2^t \qquad (1.11)$$
$$\beta_n^t = \frac{a_{ML_n}}{a_M a_L^n} = K_1^t ... K_n^t = \prod_i^n K_i^t$$

Константа β_n^t називається загальною константою стійкості ***n-го*** комплексу

$$\lg \beta_n^t = \lg K_1^t + \lg K_2^t + ... \lg K_n^t = \sum_{i=1}^{n} \lg K_i \qquad (1.12)$$

Як правило, перша константа стійкості має найбільшу величину і ступеневі константи стійкості зменшуються в послідовності $K_1 > K_2 > K_3 > ...$. Однак зустрічаються винятки, наприклад для амічних комплексів срібла $K_1 < K_2$ Зустрічаються системи комплексів, у яких одне чи більше проміжних сполук практично не утворюються, тобто константи стійкості цих сполук занадто малі, щоб їх можна було визначити.

У розчинах, що містять одночасно кілька сполук, число яких визначається значеннями K_i вміст будь-якої сполуки можна розрахувати за константами стійкості всіх сполук і загальних концентрацій металу, ліганду й іона водню. Навпроти, якщо відомий склад суміші, те за цими даними можна розрахувати константи стійкості окремих комплексів. Саме тому дуже велике значення ма-

ють співвідношення між константами (K чи β) і аналітично вимірюваними величинами ([L], n тощо).

Загальна концентрація металу в розчині у виді вільного іону і комплексних частинок визначається рівнянням

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + ... \sum_{i=0}^{i=N} [ML_i] \qquad (1.13)$$

Використовуючи рівняння (1.10) і (1.11), рівняння (1.13) можна записати в наступному виді:

$$C_M = [M] + \beta_1 [M][L] + \beta_2 [M][L]^2 + ... \quad (1.14)$$

Увівши константу стійкості $\beta_0 = 1$, одержимо [M]= [M][L]°.

Тоді рівняння (1.14) можна представити в більш простій формі

$$C_M = [M] \sum_{i=0}^{i=N} \beta_i [L]^i \quad (1.15)$$

Загальну концентрацію ліганду можна визначити за рівнянням

$$C_L = [L] + [ML] + 2[ML_2] + ... = [L] + \sum_{i=1}^{i=N} i[ML_i]$$

чи, якщо підставити загальні константи стійкості,

$$C_L = [L] + \beta_1 [M][L] + 2\beta_2 [M][L]^2 + ... = [L] + [M] \sum_{i=1}^{i=N} i\beta_i [L]^i \qquad (1.16)$$

де N — максимальне число лігандів.

Для позначення ступеня закомплексованості Нільс Бьєррум запропонував використовувати середнє координаційне чи лігандне число, що при заданій концентрації ліганду і константі стійкості комплексу характеризує глибину комплексоутворення. Середнє лігандне число і дає середнє число лігандів, зв'язаних з одним іоном металу у всіх типах комплексів, тобто

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_M} \qquad (1.17)$$

Для монодентатних лігандів $\bar{n}$ визначає середнє координаційне число центрального іона.

Середнє лігандне число можна також визначити за допомогою рівнянь (1.14) і (1.16)

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[M][L] + 2\beta_2[M][L]^2 + \ldots}{[M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \ldots}$$

Позбувшись [M] одержимо

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + \ldots}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \ldots} = \frac{\sum_1^N i\beta_i[L]^i}{1 + \sum_1^N \beta_i[L]^i} \qquad (1.18)$$

Рівняння (1.18) визначає так звану функцію комплексоутворення чи просто функцію утворення. При заданих загальних константах стійкості ця функція зв'язує концентрацію вільного ліганду і середнє лігандне число, а її значення залежить тільки від концентрації вільного ліганду і не залежить від концентрації іона металу. Це твердження, так само як і рівняння (1.18), справедливо тільки для випадку утворення моноядерних комплексів.

Якщо відомі концентрація ліганда і загальна константа стійкості, значення $\bar{n}$ можна розрахувати, використовуючи функцію комплексоутворення. На рис 1.2 приведена залежність середнього КЧ кадмію в системі з ціанідом кадмію від логарифму концентрації вільного ліганду.

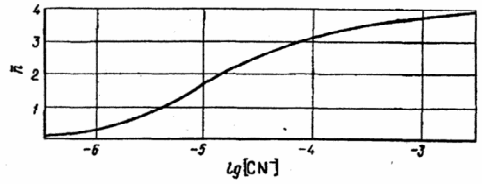


Рис.1.2 Зміна середнього лігандного числа в залежності від логарифму концентрації вільного ліганду у випадку ціанідних комплексів кадмію

Якщо загальна концентрація ліганду набагато більше концентрації металу, тобто C_L » См, і якщо цей ліганд не бере участь у яких-небудь інших реакціях, крім реакції утворення комплексу, то $[L] \cong C_L$. У цьому випадку замість концентрації вільного ліганду можна використовувати загальну концентрацію ліганду.

Коли метал і ліганд присутні в порівняльних кількостях (C_L < 10См), при розрахунку концентрації вільного ліганду не можна знехтувати зв'язаним у комплексі лігандом. Розрахунок можна виконати за допомогою приведених нижче рівнянь, отриманих за допомогою спільного розвязку рівнянь (1.17) і (1.18).

$$\frac{C_L - [L]}{C_M} = \frac{\sum_1^N i\beta_i[L]^i}{1 + \sum_1^N \beta_i[L]^i}$$

або

$$C_M\left(\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + \ldots\right) = \left(C_L - [L]\right)\left(1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \ldots\right) \qquad (1.19)$$

Мольна частка і-го комплексу в розчині, що визначає частку комплексу ML і від загальної концентрації металу, задається рівнянням

$$\Phi_i = \frac{[ML_i]}{C_M} = \frac{\beta_i[M][L]^i}{[M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \ldots} =$$
$$\frac{\beta_i[L]^i}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \ldots} = \frac{\beta_i[L]^i}{1 + \sum_1^N \beta_i[L]^i} \qquad (1.20)$$

Концентрація вільного металу, мабуть, визначається наступним рівнянням:

$$\Phi_\circ = \frac{[M]}{C_M} = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \ldots} \qquad (1.21)$$

З визначення мольної частки випливає, що

$$\Phi_0 + \Phi_1 + \Phi_2 + \ldots = \sum_0^N \Phi_i = 1 \qquad (1.22)$$

і спільний розв'язок рівнянь (1.18) і (1.20) дає

$$\bar{n} = \sum_0^N i\Phi_i \qquad (1.23)$$

З рівнянь (1.20) і (1.21) видно, що мольні частки вільного металу і різних комплексів при заданих загальних константах стійкості залежать тільки від концентрації вільного ліганду. Якщо відомі відповідні константи, то ці рівняння дозволяють розрахувати процентне співвідношення різних сполук (іона металу і комплексів) у розчині, що містить будь-які концентрації комплексоутворюючого реагенту. Множенням мольної частки на 100 одержують кількість сполуки у відсотках від загальної концентрації металу.

Рівняння (1.20) і **(1.21)** можна також використовувати при вивченні залежності мольної частки (чи процентного вмісту) якої-небудь частки від концентрації вільного ліганду.

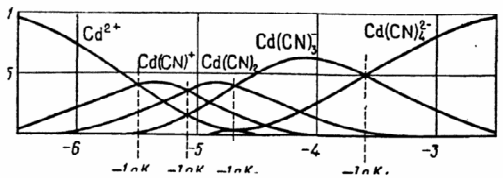


Рис. **1.3.** Співвідношення мольних часток ціанідних комплексів кадмію в залежності від логарифма концентрації ліганду.

На рис.1.3 показана залежність мольних часток різних іонів у розчині ціанідного комплексу кадмію (II) від концентрації вільного ціаніду (у логарифмічному масштабі), розрахованих за рівняннями (1.20) і (1.21). При такій концентрації ліганду, при якій один з комплексів присутній у максимальній кількості (мак-

симум на кривій), $\bar{n}$ приблизно дорівнює числу лігандів, зв'язаних у цьому комплексі (порівн. мал. 1.2 і 1.3). Абсциси точок перетинання кривих мольних часток, тобто точок, у яких концентрації двох послідовних комплексів однакові, дорівнюють негативним логарифмам констант стійкості. При

$$[ML_{n-1}] = [ML_n]$$

відповідно до рівняння (1.9),

$$K_n = \frac{1}{[L]} або - \lg K_n = \lg[L]$$

Константи стійкості ціанідних комплексів кадмію (II) мають наступні значення: $\lg K_1 = 5{,}5$, $\lg K_2 = 5{,}1$, $\lg K_3 = 4{,}7$ і $\lg K_4 = 3{,}6$.

Залежність мольних часток комплексів від концентрації ліганду можна представити, накресливши їх одну над іншою. Тому що сума мольних часток усіх компонентів реакції комплексоутворення повинна бути рівна одиниці [див. рівняння (1.22)], де верхня частина діаграми являє собою пряму лінію, рівнобіжну абсцисі. Відносні кількості окремих комплексів задаються вертикальними відрізками між кривими, а області їхнього існування можна оцінити на основі відносного розміщення і площі полів між кривими (**див.** рис. 1.4).

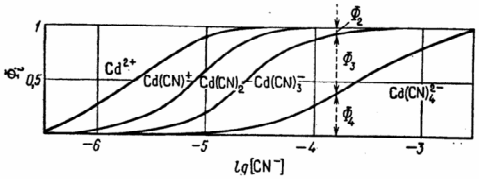


Рис. 1.4. Співвідношення мольних часток ціанідних комплексів кадмію в залежності від логарифма концентрації ліганду.

Якщо іон металу утворить комплекси з декількома комплексоутворюючими реагентами, що є присутніми у розчині, і константи стійкості комплексів відомі, то кількість комплексів, що утворюються в розчині, можна розрахувати аналогічним чином. Рівняння (1.20) і (1.21) необхідно змінити, ввівши в чисе-

льник відповідні члени, що відбивають утворення комплексів із другим, третім і тощо реагентами, що комплексоутворюють. Позначимо ліганди буквами L і Y, а відповідні загальні константи стійкості β і γ, тоді рівняння (1.20) набуде вигляду

$$\Phi_i = \frac{\beta_i [L]^i}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + ... \gamma_1 [Y] + \gamma_2 [Y]^2 + ...} \qquad (1.24)$$