Л Е К Ц І Я № 3

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ КУ В РОЗЧИНІ. ОСНОВНІ ЗАЛЕЖНОСТІ І ВЕЛИЧИНИ, ЩО ХАРАКТЕРИЗУЮТЬ КУ

П Л А Н

1. **ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТ СТІЙКОСТІ МОНОЯДЕРНИХ КОМПЛЕКСІВ**
   - **1.1. Потенціометричні методи**
2. **ПРЯМІ МЕТОДИ**
3. **МЕТОДИ, ЯКІ ГРУНТУЮТЬСЯ НА ВИМІРЮВАННІ РН**
   - **3.1. Практичні рекомендації по проведенню рН–титрування**
   - **3.2. Спектрометричні методи**
   - **3.3. Метод ізомолярних серій**
   - **3.5. Метод молярних відношень. (Метод зсуву рівноваги)**

1. ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТ СТІЙКОСТІ МОНОЯДЕРНИХ КОМПЛЕКСІВ

У випадку моноядерних комплексів існують визначені кореляції між концентраціями C_L, $C_м$, [M], [ML_n], [L] тощо, середнім лігандним числом *n* і мольними частками Ф, і звичайно для визначення констант стійкості досить знайти експериментальну залежність між двома змінними. Найбільш доступні методи визначення констант стійкості базуються на приготуванні серії розчинів, що містять відомі кількості компонентів реакції комплексоутворення, причому концентрацію одного з компонентів поступово змінюють, а концентрацію іншого чи реагенту, продуктів реакції вимірюють яким-небудь прямим чи непрямим аналітичним методом. Звичайно концентрацію металу залишають постійною і в досить широких межах змінюють концентрацію ліганду. Для того щоб константи стійкості, розраховані з аналітичних концентрацій компонентів реакції, були однозначними, іонна сила розчинів повинна бути постійною. Отже, щоб домогтися постійної іонної сили, як правило, концентрації всіх компонентів реакції комплексоутворення повинні бути досить низькими ($<10^{-2}$ М), а концентрація інертного електроліту досить високої ($>10^{-1}$ М).

Найбільш зручні аналітичні методи контролю концентрації компонентів реакції, що не впливають на стан рівноваги реакції комплексоутворення в розчині і дозволяють селективно визначати низькі концентрації компонентів з високою точністю.

Інструментальні методи аналізу в більшості випадків базуються на вимірі величини, пропорційної якій-небудь фізико-хімічній властивості, яка у свою чергу пропорційна і концентрації визначуваної речовини. Якщо константа пропорційності постійна для усіх форм речовини, то такий метод зручний для визначення загальної концентрації комплексоутворюючих сполук (C_M чи C_L). При дослідженні реакцій комплексоутворення, і особливо реакцій ступінчатого комплексоутворення, коли в розчині одночасно присутні трохи близьких за властивостями комплексів, дуже важливо мати селективний метод аналізу, що дозволяє визначати концентрацію одного з комплексів у присутності інших

комплексів незалежно від складу розчину. Саме це має місце, наприклад, при визначенні концентрації вільного незакомплексованного металу прямим потенціометричним методом чи непрямим методом за допомогою іонного обміну.

Розглянемо принципи тільки найбільш розповсюджених методів: потенціометричного, спектрофотометричного, полярографічного, екстракційного та іонообмінного і інформацію, необхідну для розрахунків і вимірів.

1.1. Потенціометричні методи

Потенціометричні методи аналізу часто застосовуються в дослідженнях розчинів комплексів, оскільки вони дозволяють безпосередньо визначити активність вільного металу і ліганду.

Концентрацію вільного ліганду можна знайти побічно за допомогою рівняння $[L]=\frac{C_L}{\alpha_{L(H)}}$ шляхом вимірювання pH розчину. При цьому повинна бути відома його константа (чи константи) протолізу.

2. ПРЯМІ МЕТОДИ

Визначення концентрації вільного металу. Готують серію розчинів з постійною загальною концентрацією металу, поступово змінюючи концентрацію ліганду. Щоб іонна сила розчинів залишалася постійною, до кожного з них додають інертний електроліт. Концентрацію незакомплексованого металу вимірюють прямим потенціометричним методом, константу стійкості розраховують з відповідних даних, що зв'язують концентрації незакомплексованого металу і вільного ліганду.

Якщо в системі утвориться тільки один комплекс сполуки MLn, загальну константу стійкості можна розрахувати за рівняннями

$$\beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} = K_1,$$
$$\beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} = K_1 K_2,$$
..... (3.1)
.....
.....
$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = K_1 \ldots K_n = \prod_1^n K_1$$

і значенням [M], C_L і $C_м$:

$$[ML_n] = C_M - [M],$$
$$[L] = C_L - n[ML_n].$$

Оскільки з рівняння (3.1) випливає, що

$$\lg \frac{[ML_n]}{[M]} = n \lg [L] + \lg \beta_n, \qquad (3.2)$$

те, побудувавши графік залежності lg([MLn]/[M]) від lg[L] (обидві величини розраховують з експериментальних даних), одержимо пряму, що відтинає на осі ординат відрізок, рівний lg β_n, а її нахил дорівнює *n*. Для одержання точних результатів необхідно готувати такі розчини, щоб [M] і [MLn] були приблизно рівні.

Розрахунок стає більш складним, якщо утвориться більш одного комплексу. За рівнянням $C_M = [M] + [M][L]\beta_1 + [M][L]^2\beta_2 + \ldots$ визначимо відношення загальної концентрації металу до концентрації вільного металу

$$\frac{C_M}{[M]} = \frac{[M] + [M][L]\beta_1 + [M][L]^2 \beta_2 + \ldots + [M][L]^N \beta_N}{[M]} = \qquad (3.3)$$
$$= 1 + \sum_1^N \beta_i [L]^i = A_{M(L)}.$$

Отримана функція $\mathbf{A_{M(L)}}$ обернена до функції Ф для вільного іона металу. За формою функція $\mathbf{A_{M(L)}}$ нагадує раніше описану α-функцію. Тут використане інше позначення, для того щоб підкреслити, що функція **A** зв'язана з основною

реакцією, а α-функція — з побічними реакціями комплексоутворення (кислотно-основної чи окислювально-відновної реакції).

Якщо поміряти потенціал оберненого електроду M^{z+}/M в розчині з концентрацією металу См у присутності комплексоутворюючого реагентуі без нього, то значення функції **A** можна розрахувати безпосередньо з різниці між двома виміряними значеннями потенціалів. У першому випадку [M] ≈ См, у той час як у другому [M] ≈ См/ $\mathbf{A_{M(L)}}$. Потенціал електроду

$$E_1 = E_M^0 + \frac{0.059}{z} \lg C_M f_M,$$
$$E_2 = E_M^0 + \frac{0.059}{z} \lg \frac{C_M}{A_{M(L)}} f_M.$$

Різниця потенціалів

$$\Delta E = \frac{0.059}{Z} \lg \frac{C_M}{A_{M(L)}}. \qquad (3.4)$$

Розрахунок констант стійкості за значеннями функції $\mathbf{A_{M(L)}}$ ***і концентрацією ліганду.*** Для випадку, коли $C_L >> C_M$ у всій серії експериментів і ліганд не бере участь у побічних реакціях, концентрація вільного ліганду практично залишається постійною і рівною вихідній концентрації, $C_L \sim [L]$. Загальну константу стійкості можна розрахувати за рівнянням (3.1), використовуючи відповідні пари експериментальних значень $\mathbf{A_{M(L)}}$ і [L].

Для розрахунку *N* значень β у принципі досить виконати *N* вимірів чи скласти *N* рівнянь. Точність отриманих у такий спосіб значень β не дуже висока. Її можна значно поліпшити повторним розрахунком істинних величин [L], підставивши оціночні значення β у рівняння

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

і

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]\alpha_{L(H)}}{C_M}.$$

і потім знову розрахувавши β з використанням нових значень [L] замість C_L.

Ще більш точні значення β можна одержати на основі більшого набору експериментальних даних за допомогою методу найменших квадратів.

Графічні методи мають переваги при вивченні складних рівноваг, і ними звичайно користуються в тих випадках, коли чисельні розв'язки маскують деякі деталі процесів; іноді створюється враження, що це помилка розрахунку.

Один з найбільш старих і дотепер найбільше широко застосовуваних методів графічного рішення функції $\mathbf{A_{M(L)}}$ розроблений Леденом. Принцип методу представлений рівнянням

$$\frac{A_{M(L)}-1}{[L]} = \beta_1 + \beta_2[L] + \ldots + \beta_N[L]^{(N-1)}. \quad (3.5)$$

Розрахувавши ліву частину рівняння з експериментальних значень [M] і [L] і побудувавши графік залежності її від [L], одержимо значення β_1 як відрізок на осі ординат, що відтинається екстрапольованою лінійною частиною експериментальної кривої. Після визначення β_1 перетворимо рівняння

$$\frac{\frac{A_{M(L)}-1}{[L]}}{[L]} = \beta_2 + \beta_3[L] + \ldots + \beta_N[L]^{(N-2)}. \quad (3.6)$$

і знову будуємо залежність лівої частини знову отриманого рівняння від [L], перетинання кривих дає значення β_2. Послідовна процедура продовжується доти поки не будуть отримані всі значення β.

Перед визначенням загальної константи стійкості комплексу корисно побудувати графік залежності експериментальних і розрахованих значень $\mathbf{A_{M(L)}}$ від [L]. Отриманий графік повинний перетинати ординату в точці [L] = 0 і $\mathbf{A_{M(L)}} = 1$ [див. рівняння (3.3)]. У такий спосіб вдається більш коректно оцінити точки кривої, тобто величини $\mathbf{A_{M(L)}}$ в області низьких значень [L], що особливо важливо для наступних розрахунків.

3. МЕТОДИ, ЯКІ ГРУНТУЮТЬСЯ НА ВИМІРЮВАННІ РН

Більшість комплексоутворюючих реагентів, що використовуються в аналітичній хімії, є досить сильними основами. Отже, в розчинах з pH, які найчастіше зустрічаються на практиці, вони протолізують. Тому для визначення констант стійкості часто підходять методи, що грунтуються на вимірах pH. Перевага цих методів полягає в тому, що вимірювання займають мало часу, а необхідні для цього прилади недорогі.

Всі ці методи грунтуються на тому, що при утворенні комплексу між іоном металу і протолізованим лігандом виділяється протон.

$$M^+ + HL = ML + H^+ \quad (3.7)$$

Тому, визначаючи концентрацію іонів гідроксонію, можна встановити ступінь комплексоутворення або положення рівноваги. Комплексоутворюючий реагент (слаба кислота) титрують потенціометрично стандартним розчином основи в присутності інертного електроліту відповідної концентрації і отримані дані представляють у вигляді залежності pH від *a*. Потім, цим же методом титрують розчин аналогічного складу, але який містить також іон досліджуваного металу, і знову будують криву титрування. Якщо комплексоутворення інтенсивно проходить в області pH 3–10 і C_L не набагато більша C_M, то обидві криві суттєво відрізняються одна від одної. Знаючи константи протолізу ліганду і використовуючи координати точок на кривих, можна розраховувати константи стійкості.

Так, як в результаті поступової дисоціації слабої кислоти H_mL концентрація вільного ліганду при титруванні змінюється на декілька порядків величини, ступінь комплексоутворення можна вивчити в широкому інтервалі концентрації лігандів, без приготування великих серій розчинів. Ця можливість – велика перевага титриметричного методу у порівнянні з іншими. Середнє лігандне число, для концентрації вільного ліганду, розрахованої за рівнянням

$$[L] = \frac{(m-a)C_{HmL} - [H^+] + [OH^-]}{[H^+]K_1 + 2[H^+]^2 K_1K_2 + \ldots m[H^+]^m K_1 \ldots K_m} \quad (3.8)$$

при умові, що відомі загальні концентрації металу і ліганду, можна розраховувати за рівнянням

$$\bar{n} = \frac{C_{HmL} - [L]\alpha_{L(H)}}{C_M}$$

Із пар відповідних (*відповідними* називають розчини, в яких загальна концентрація іонів M і L змінюється, в той час як концентрація вільного ліганду і, відповідно, значення функції утворення і мольної долі комплексу залишається постійною) значень $\bar{n}$ і [L], розрахованих за координатами точок титрування, будують криву утворення, яку використовують для розрахунку констант стійкості.

Розрахунок констант стійкості із пар відповідних значень [L] і $\bar{n}$.

У випадку утворення одного комплексу складу 1:1

$$[ML]/C_M = \bar{n}_i_[M]/C_M = (1-\bar{n}),\text{(1-ий)},$$

то константа стійкості визначається за рівнянням

$$\lg\frac{[ML]}{[M]} = \lg\frac{\bar{n}}{1-\bar{n}} = \lg K + \lg[L]$$

Графік залежності $\lg\frac{\bar{n}}{1-\bar{n}}$ від lg[L] є пряма, що відсікає на осі ординат відрізок, рівний lgK. Розрахунок стає більш складним при N>1.

Функція комплексоутворення, яка визначається за рівнянням $\bar{n} = \frac{\sum_i^N i\beta i[L]^i}{1+\sum_i^N \beta i[L]^i}$, зв'язує середнє лігандне число, вільну концентрацію ліганду і константи β_i. Перетворивши це рівняння, одержимо

$$\bar{n} + (\bar{n}-1)\beta_1[L] + (\bar{n}-2)\beta_2[L]^2 + \ldots + (\bar{n}-N)\beta_N[L]^N = 0,$$

або в загальній формі $\bar{n} + \sum_1^N (\bar{n}-1)\beta_i[L]^i = 0.$

Використовуючи останнє рівняння, можна розрахувати різні значення β із N пар відповідних значень $\bar{n}$ і [L].

Із багаточисельних графічних методів визначення КС детально розглянемо метод Б'єррума. Він грунтується на тому, що експериментальна крива комплексоутворення в координатах $\bar{n}$–lg[L] має точки перегину при цілочисельних значеннях $\bar{n}$ при умові, що різниця значень логарифмів ступінчатих констант стійкості > 2.8. У цьому випадку в межах одного відрізка n в значних кількостях присутні тільки два комплекси і від'ємні значення логарифмів ступінчатих констант стійкості можуть бути отримані безпосередньо із кривої, так як ці величини є координатами "напівцілих значень $\bar{n}^n$. Обернені концентрації лігандів в точках $\bar{n}$-0.5 рівні логарифмам констант стійкості.

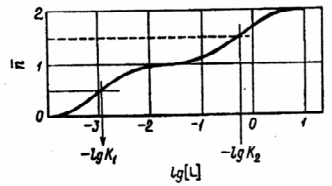

Рис.1 Графічне визначення комплексних сполук за положенням точки напівнейтралізації [Метод Б'єррума].

Так як $K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}$, для напівцілих значень $\bar{n}$-0.5 маємо

$$[ML_n] = [ML_{n-1}]$$
$$K_n = \frac{1}{[L]_{n-0.5}}.$$

В загальному випадку для любого значення $\bar{n}$ між n і n-1 справедливе співвідношення

$$K_n = \frac{\bar{n}+1-n}{(n-\bar{n})[L]},$$

при умові n>$\bar{n}$ >n-1.

Коли різниця логарифмів двох ступінчатих комплексних сполук менша, ніж 2.8, точки перетину стають нечіткими і умова $[ML_n]=[ML_{n-1}]$ реалізується не тільки для напівцілих значень n.

3.1. Практичні рекомендації по проведенню pH–титрування

1. Так як лужна похибка складних електродів в розчинах NaOH вища, ніж в розчині KOH, то останній рекомендується як титрант. Але при вимірюванні pH< 10 можна використовувати і розчин NaOH, який не містить карбонатів.

2. Для збереження в процесі титрування постійної іонної сили розчину до нього додають інертний електроліт, який не взаємодіє з іоном M і L. Звичайно як інертний електроліт використовують $NaClO_4$, $NaNO_3$, KNO_3 та інколи KCl.

3. При визначенні констант стійкості необхідно, щоб іон M і L були в співмірних кількостях в титрованому розчині і щоб при досліджуванні багатоступінчатих рівноваг комплексоутворення концентрація L була б дещо вищою NC_M.

4. Так як більшість комплексоутворюючих іонів металів здатні утворювати гідроксокомплекси і досить важко врахувати декілька одночасних реакцій, що проходять в результаті титрування, дослідження треба виконувати в області pH, в якій утворення гідроксокомплексів надзвичайно мале; в таких умовах співвідношення між $\bar{n}$ і lg[L] не залежать від pH.

5. Якщо в процесі титрування розчин мутніє або утворюється осад, то титрування треба зразу ж зупинити і зробити відповідний запис у робочому журналі. Для систем, в яких спостерігається утворення осадів, виведені вище рівняння неприпустимі, так як концентрація компонентів тепер вже контролюється розчинністю важкорозчинної сполуки.

3.2. Спектрометричні методи

Аналітичні методи, які базуються на вимірюванні поглинання світла, можуть успішно використовуватися для вивчення рівноваг комплексо- утворення. Основною умовою застосування всіх аналітичних методів, які грунтуються на вимірюванні поглинання світла, є виконання Закону Бугера–Ламберта–Бера по відношенню до визначуваних компонентів розчину.

3.3. Метод ізомолярних серій

Цей метод інколи називають методом Джоба, хоча його розвивали й інші дослідники.

Принцип методу полягає в тому, що мольне відношення іона M і L змінюють від 0 до 1, зберігаючи постійною загальну концентрацію $C=C_L+C_M$, і вимірюють поглинання розчинів різного складу. Потім будують графік в координатах поглинання розчину – мольна доля ліганду L. Якщо утворюється тільки один комплекс складу ML_n і для вимірювання поглинання використовується довжина хвилі, при якій не поглинають ні іон M ні L, а тільки комплекс, то n можна розраховувати із абсциси максимальної кривої

$$n = \frac{x_{max}}{1-x_{max}}$$

За кривою можна також розрахувати константи стійкості комплексу, провівши дотичні до початкової низхідної і висхідної віток кривої і використовуючи координати ряду точок на дотичних кривих. Метод дозволяє розрахувати стійкість комплексу, не знаючи МКП

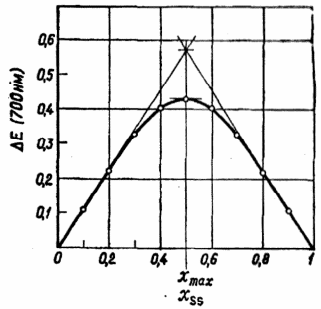

Рис.2 Дослідження системи Купрум(II) – сульфосаліцилова кислота методом ізомолярних серій $C = C_{Cu} + C_{SS} = 0{,}045$ при pH 5.

Точки на дотичній, які проведені до нисхідної вітки кривої відповідають поглинанню розчину при умові, що метал присутній тільки у формі комплексу.

Чим більша стійкість комплексу, тим більш гострий пік має і тим більша помилка в оцінці КС, яка зумовлена неточністю у визначенні ординати. З іншого боку, при утворенні нестійкого комплексу, крива стає пологою і важко провести дотичні.

Якщо вільний іон M або L також поглинають при вибраній довжині хвилі, то поглинання іону M або L необхідно відняти від виміряної величини поглинання і на ординату графіка нанести різницю поглинань.

Метод ізомолярних серій – найбільш широко використовуваний фотометричний метод. Він відрізняється простотою і забезпечую швидке отримання результатів. Застосування його, однак, досить обмежені. Якщо константа стійкості досліджуваного комплексу дуже мала або, навпаки, дуже велика, або якщо $n > 3$, то результати стають досить невизначеними. Метод не вдається використати, коли в системі утворюється більше 1 комплексу, так як у цьому випадку положення максимуму змінюється при зміні загальної концентрації C. Важлива умова застосування методу ізомолярних серій полягає в тому, щоб і метал і ліганд не взаємодіяли з іншими компонентами розчину. Оскільки, більшість лігандів є слабими основами, то звичайною побічною реакцією є реакція протолізу

ліганда. Якщо необхідно враховувати можливість протолізу ліганду у випадку водних розчинів, то протягом всього експерименту треба підтримувати постійне pH.

3.5. Метод молярних відношень

(Метод зсуву рівноваги)

Принцип методу полягає в приготуванні серії розчинів, в яких концентрація одного компоненту (звичайно C_M) залишається постійною, а всі інші змінюються. Поглинання розчинів вимірюють при відповідній довжині хвилі і будують графік в координатах поглинання розчину – відношення змінної величини до постійної. Якщо в системі утвориться тільки один стійкий комплекс, який селективно поглинає світло, то із зростанням мольного співвідношення, його поглинання підвищується приблизно лінійно, а потім стає постійним.

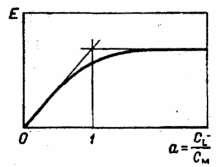

Рис. 3 Дослідження комплексоутворення методом молярних відношень

Абсциса точки перетину двох дотичних дає число лігандів в комплексі, якщо змінною величиною є концентрація L. Константи стійкості можна розрахувати за відхиленнями експериментальної кривої від дотичних, які проведені до початкових ділянок цієї кривої.