Л Е К Ц І Я 4

МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТ РІВНОВАГИ (ЧИ СКЛАДУ І СТІЙКОСТІ) КУ У РОЗЧИНІ

П Л А Н

1. ПОЛЯРОГРАФІЧНІ МЕТОДИ
2. ЕКСТРАКЦІЙНІ МЕТОДИ
   - 2.1. Практичні рекомендації при виконанні екстракційних експериментів
3. ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТ СТІЙКОСТІ ЗМІШАНИХ КОМПЛЕКСІВ

1. ПОЛЯРОГРАФІЧНІ МЕТОДИ

2.

Іон М, який зворотно відновлюється до металічного стану на капаючому ртутному електроді, в присутності комплексоутворюючих реагентів поводить себе двояко:

1. Якщо комплексоутвореня іде з більшою швидкістю, ніж відновлення іону М , то в присутності комплексоутворюючого реагенту утворюється одна полярографічна хвиля із потенціалом півхвилі, розміщеним в більш негативній області у порівнянні із потенціалом півхвилі не закомплексованого іону М. Досліджуючи залежність зсуву потенціалу півхвилі від концентрації комплексоутворюючої сполуки, можна визначити склад і константи стійкості комплексу.
2. Якщо комплексоутворення проходить повільніше, ніж відновлення іону М, то отримуємо дві полярографічні хвилі — перша відповідає відновленню іону вільного М, а друга — комплексу. Цей випадок реалізується набагато рідше, ніж перший; таке незвичайне співвідношення швидкостей реакції дає можливість визначати концентрацію вільного М прямо із висоти першої півхвилі. Склад і стійкість комплексу визначають із залежності висоти хвилі від концентрації ліганду.

В першому випадку, потенціал відновлюваного на катоді іону М визначається стаціонарною концентрацією іону М, який утворюється в результаті дис. комплексу.

Відновлення іону М на ртутному електроді описується реакцією:

$$M^{z+}_{(aq)} + ze \rightarrow M_{(Hg)} \qquad (1)$$

Де M^{z+} - іон металу, $M_{(Hg)}$ - метал в елементарному стані, розчинений в Hg. Константа рівноваги:

$$K_r = \frac{(M)}{[M][e]^z} \qquad (2)$$

Активність М в Hg позначають буквою в круглих дужках; практично вона дорівнює концентрації, яка в цьому випадку надзвичайно мала. Константа K_r , постійна при даній іонній силі і температурі. Логарифмуючи і перетворюючи рівняння (2), одержимо

$$-\lg[e] = \frac{1}{z}\lg K_r + \frac{1}{z}\lg\frac{[M]}{(M)} \qquad (3)$$

Перемноживши обидві частини рівняння (3) на 2,3·RT/F , одержимо рівняння Нернста

$$E = E^0 + \frac{2{,}3RT}{ZF}\lg\frac{[M]}{(M)} \qquad (4)$$

В поверхневому шарі розчину, який контактує з поверхнею каплі ртуті, відношення загальної концентрації М до концентрації потенціоутворюючого вільного іону М в присутності комплексоутворюючого ліганду L визначається рівнянням комплексоутворення:

$$\frac{C^o_M}{[M]} = 1 + [L]\beta_1 + [L]^2\beta_2 \ldots = A_{M(L)} \qquad (5)$$

підставивши значення[M] із рівняння (5) в рівняння (4) одержимо

$$E = E^o + \frac{2{,}3RT}{zR}\lg\frac{C^o_M}{(M)}\left[\frac{1}{A_{M(L)}}\right] \qquad (6)$$

Згідно рівняння Ільковича, інтенсивність граничного дифузійного струму i_d пропорційна концентрації С компоненту, який відновлюється при заданих екстремальних умовах

$$i_d = dC \qquad (7),$$

де $d = 6{,}3zFD^{\frac{1}{2}}m^{\frac{2}{3}}t^{\frac{1}{6}}$ (8)

У рівнянні (8) D — коефіцієнт дифузії іону, m – маса Hg , яка витікає із капіляра за секунду, і t – період капання ртуті. Величина d, при постійному періоді капання ртуті залежить від коефіцієнта дифузії. Таким чином,

$$i_d = d_o[M] + d_1[ML] + d_2[ML_2] + \ldots = \bar{d}C_M \qquad (9)$$

де $\bar{d}$ - фактор пропорційності, розрахований із середньої константи дифузії, і C_M – загальна концентрація М в масі розчину.

В процесі полярографічного вимірювання струм пропорційний концентраційному градієнту в розчині:

$$i = \bar{d}\left(C_M - C_M^{\circ}\right) \qquad (10)$$

Коли i сягає значення граничного дифузійного струму i_d, C^0_M стає дуже малою величиною і може не враховуватися. Отже

$$i_d = \bar{d}C_M \qquad (11)$$

Із рівнянь (10) і (11) виходить, що

$$C_M^{\circ} = \frac{i_d - i}{\bar{d}} \qquad (12)$$

Для амальгам зв'язок між струмом і концентрацією може бути виражений при допомозі фактору пропорційності δ:

$$i = \delta\left(M\right) \qquad (13)$$

Використовуючи рівняння (12), (13) рівняння (6) можна записати так:

$$E = E^{\circ} + \frac{23RT}{zF}\lg\left[\left(\frac{i_d - i}{\bar{d}}\right)\frac{\delta}{i}\right] - \frac{2.3RT}{zF}\lg A_{M(L)} \qquad (14)$$

При потенціалі півхвилі $\frac{i_d - i}{\bar{d}} = 1$, і, отже

$$E_{1/2M(L)} = E^{o} + \frac{2.3RT}{zF}\lg\frac{\delta}{d} - \frac{2.3RT}{zF}\lg A_{M(L)} \qquad (15)$$

При відсутності комплексоутворюючих сполук $C_L=0$ і $\lg A_{M(L)}=0$ і

$$E_{1/2M(L)} = E^{\circ} + \frac{2.3RT}{zF}\lg\frac{\delta}{d_{\circ}} \qquad (16)$$

Віднімання рівняння (15) із рівняння (16) дозволяє визначити зсув потенціалу півхвилі, що зумовлений додаванням комплексоутворюючого реагенту:

$$\Delta E_{1/2} = \frac{2.3RT}{zF}\left(\lg\frac{\bar{d}}{d_{\circ}} + \lg A_{M(L)}\right) \qquad (17)$$

Якщо значення C_M одне і теж як при наявності, так і при відсутності комплексоутворюючого реагенту, то

$$\frac{\bar{d}}{d_0} = \frac{i_{d_{M(L)}}}{i_{d_M}} \qquad (18)$$

і $A_{M(L)}$ і $\lg A_{M(L)}$ можна визначити із рівняння (17)

$$\lg A_{M(L)} = \frac{zF}{2.3RT}\Delta E_{1/2} + \lg\frac{i_{d_M}}{i_{d_{M(L)}}}$$

При t=25^{0}C

$$A_{M(L)} = anti\lg\left[16.9z\Delta E_{1/2} + \lg\frac{i_{d_M}}{i_{d_{M(L)}}}\right] \qquad (19)$$

Підставивши полярографічні дані, одержані для серії розчинів з постійною загальною концентрацією іонів М (див.р-ня (17)) і з різною кількістю добавленого комплексоутворюючого реагента (один із розчинів містить тільки іон металу) в рівняння (19), можна розрахувати значення $A_{M(L)}$ для різних концентрацій комплексоутворюючого реагенту. При цьому значення $\Delta E_{1/2}$ дорівнюють різницям потенціалів півхвиль відновлення М, одержаних при додаванні ліганду і без нього. Звичайно, полярограми слід отримувати в одних і тих же умовах.

Відношення $i_{dM}/i_{dM(L)}$ отримують діленням висоти полярографічної хвилі для М при відсутності комплексоутворюючого реагенту на висоту в його присутності.

Якщо $C_M << C_L$, то $C_L \cong [L]$, і у випадку ступінчатого комплексоутворення КС можна розрахувати із відповідних значень [L] і $A_{M(L)}$ методом послідовної екстраполяції Ледена, або за допомогою ЕОМ.

Реакції другого типу, коли швидкість комплексоутворення відносно мала у

порівнянні із швидкістю відновлення іона М, зустрічаються набагато рідше. У цьому випадку у присутності комплексоутворюючого реагенту утворюються дві полярографічні хвилі. Для серіїї розчинів з постійним значенням C_M і значенням C_L, які збільшуються, починаючи з нуля, графік залежності концентрації вільного М, яка визначена з висоти першої першої хвилі, від відношення C_L/C_M має вигляд кривої, представленої на рис.1.

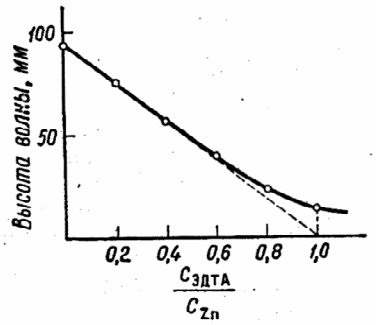

Рис.1 Залежність висоти полярографічної хвилі відновлення вільного іону цинку від концентрації ЕДТА; C_{Zn} =0,014М; pH=9,0.

Координати точки перетину дотичної, яка проведена до початкового відрізку кривої, з абсцисою характеризують склад комплексу.

Константу стійкості комплексу розраховують із відповідних значень C_L, C_M і [M]. Цей метод застосовується тільки у випадку утворення одного комплексу.

Практичні рекомендації:

1. Концентрація досліджуваного металу повинна бути невеликою (~10^{-4} М); концентрацію вільного ліганду вважають рівною вихідній, тільки коли pH>2 + lgK_1 і C_L>20C_M.
2. Не дивлячись на те, що загальна концентрація комплексоутворюючого реагенту змінюється в широкому інтервалі, у всій серії розчинів іонна

сила повинна бути постійною. Для того, щоб гарантувати постійність іонної сили, концентрацію інертного електроліту змінюють так, щоб загальна іонна сила розчину, яка обумовлена як КУ реагентом, так і інертним електролітом залишалась постійною.

3. Для зменшення максимумів на полярограмі добавляють желатин.

При проведенні полярографічних вимірювань потрібно пам'ятати наступне:

1. Необхідно завжди провіряти і калібрувати полярограф перед роботою.
2. Для видалення кисню повітря з розчину слід використовувати азот.
3. Як електрод порівняння рекомендується каломельний електрод, занурений безпосередньо в розчин або з'єднаний із ячейкою солевим містком.

2. ЕКСТРАКЦІЙНІ МЕТОДИ

Методи рідинної екстакції грунтуються на законі розподілу Нернста, згідно з яким відношення активностей або (при постійній іонній силі) конц.р-ни, яка розподіляється між двома рідинами, що не змішуються (звичайно між водою і орган.розчинником) є постійною величиною при постійній температурі.

$$d_A = \frac{(A)}{[A]} \qquad (p, T, \mu = const) \qquad (1)$$

d_A – константа розподілу речовини А

(А) – конц. р-ни в орг.фазі

[А] - конц. р-ни у воді

Якщо речовина, яка екстрагується краще розчинна в орг.фазі, ніж у водній, то d_A>1.

Значення константи розподілу, яке приведено в рівнянні (1), може сильно відрізнятися від коефіцієнту розподілу навіть із тими ж самими розчинниками і речовиною, яка розподіляється.

$$D_A = \frac{G_A}{C_A} \qquad (2)$$

D_A – коеф. розподілу

G_A – загальна конц. А в орг. фазі

C_A – заг.конц.А в водній фазі

Очевидно, що коли речовина, яка розподіляється, вступає у хімічні реакції з іншими компонентами, які є в одній або в обох фазах, то константа розподілу відрізняється від коефіцієнта розподілу.

Якщо розглядати системи, що включають комплекси різної природи, то в загальному випадку нейтральні (незаряджені) комплекси у водному р-ні менш розчинні, ніж в органічному розчиннику, який є менш полярним у порівнянні з водою. Оскільки для заряджених сполук спостерігається зворотня картина, як правило вдається вибірково екстрагувати нейтральні комплекси.

Значення коефіцієнту розподілу іону М при його ектракції в потрібний розчинник із водного розчину, який містить цей іон і ліганд різної концентрації, можуть бути джерелом інформації про склад комплексу і їх рівноважні співвідношення.

Позначимо буквою **s** число лігандів, які входять у склад нейтрального комплексу, який екстрагується органічним розчинником. Приймаємо, що у вибраному органічному розчиннику розчиняється тільки комплекс складу ML_S, а вільні ліганди залишаються у водній фазі. Для коефіцієнту розподілу іону М отримаємо

$$D_M = \frac{(ML_s)}{C_M} \qquad (3а)$$

Враховуючи константу розподілу нейтрального комплексу

$$d_{ML_S} = \frac{(ML_S)}{[ML_S]}$$

і концентрації комплексів з різним числом лігандів у водній фазі, рівняння (3а) запишемо так:

$$D_M = \frac{d_{ML_S}[L]^S \beta_S}{1+[L]\beta_1 + ... + [L]^N \beta_N} \qquad (3б)$$

Після підстановки загальної константи стійкості і ділення чисельника і

знаменника на [М] одержимо більш просте рівняння

$$D_M = \frac{d_{ML_S}[L]^S \beta_S}{1+[L]\beta_1 + ... + [L]^N \beta_N} = d_{ML_S} \frac{[L]^S \beta_S}{1+\sum_0^N \beta_i [L]^i} \qquad (4)$$

де N – максимальне число лігандів у комплексі

Або

$$D_M = d_{ML_S} \phi_S \qquad (5)$$

Із цього рівняння видно, що коефіцієнт розподілу пропорційний мольній долі екстрагованого комплексу.

Якщо іон М утворює комплекси не тільки з L, але і з іншими лігандами (напр., з гідроксил-іонами) і комплекси, які утворюються в результаті таких побічних реакцій не екстрагуються, то знаменник правої частини рівняння (4) повинен містити також члени, які враховують утворення цих комплексів.

$$D_M = \frac{d_{ML_S}[L]^S \beta_S}{1+[L]\beta_1 + ... + [L]^N \beta_N + [OH^-]\gamma_1 + ...}$$

1. Випадок, коли s=N (число лігандів екстрагованого комплексу = макс.числу лігандів)

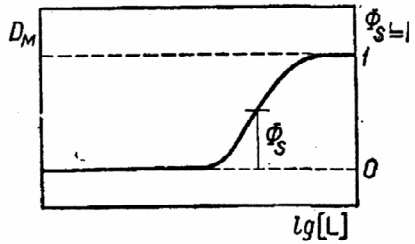

Рис.2 Залежність між коефіцієнтом розподілу і логарифмом концентрації ліганду для випадку, коли вибірково екстрагується комплекс з максимальним числом лігандів

Враховуючи, що з ростом числа лігандів в комплексі загальна константа

стійкості зменшується, і, отже, можна знехтувати концентрацією комплексів з числом N-2 і N-3 (вони малі, порівняно з концентрацією комплексу, який має N-1 лігандів), одержимо концентрацію лігандів, вище якої іони M, повністю зв'язані в комплекс

$$[ML_N] > 100[ML_{N-1}]$$
$$[M][L]^N \beta_N > 100[M][L']^{N-1} \beta_{N-1}$$
$$[L] > 100\frac{\beta_{N-1}}{\beta_N} = 100\frac{1}{K_N}$$

або

$$\lg[L] > \lg 2 - \lg K$$

Подібну методику використовують і в порівняно рідкому випадку, коли s<N, але комплекс, що екстрагується дуже стійкий і є домінуючою формою в

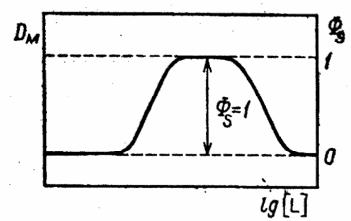

Рис.3 Залежність між коефіцієнтом розподілу і логарифмом концентрації вільного ліганду для випадку, коли s<N і високій стійкості екстрагованого комплексу

достатньо широкому інтервалі концентрацій ліганду. Залежність D_M від lg[L] проходить через плато, яке відповідає умові $\Phi_S = 1$

2.1. Практичні рекомендації при виконанні екстракційних експериментів

1. Загальна концентрація іонів M повинна бути низькою (<10^{-3}M), а концентрація зв'язаного ліганду незначною у порівнянні з його загальною концентрацією.
2. Необхідно виміряти pH і знати константи протолізу і константи утворення гідрокомплексів.
3. Іонна сила має бути постійною, добавляють відповідний інертний електроліт.
4. Відповідний органічний розчинник можна вибрати тільки експериментальним шляхом. Розчинник не повинен вступати в небажані хімічні реакції з колмпонентами водного розчину, крім того його розчинність у воді має бути мінімальною.
5. Бажано, щоб вся серія експериментів проводилася при постійному співвідношенні об'ємів орг.і водної фаз.
6. Оскільки швидкість хімічних реакцій, як правило, більша швидкості масопереносу між двома фазами, екстракцію слід проводити шляхом енергійного збовтування протягом довшого періоду часу, в акуратно закритій ділильній лійці.

3. ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТ СТІЙКОСТІ ЗМІШАНИХ КОМПЛЕКСІВ

Для вивчення утворення змішаних комплексів можуть бути використані дещо модифіковані варіанти потенціометричних, спектрофотометричних, полярографічних методів і методів, які базуються на розподілі речовини між двома фазами.

Загальне рівняння утворення моноядерного змішаного комплексу має вигляд

$$M + nL + mY \square \quad ML_nY_m$$

Загальна константа стійкості виражається рівнянням

$$\beta_{n,m} = \frac{[ML_nY_m]}{[M][L]^n[Y]^m}$$

Комплекс утворюється за механізмом ступінчатого КУ, при цьому

n і **m** можуть мати значення від 0 до максимального лігандного числа.

Запишемо загальну концентрацію іонів M в розчині, Який містить ліганди L і Y:

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + ... + [MY] + [MY_2] + ...$$
$$+ [MLY] + [ML_2Y] + ... = [M] + [M] \sum_{i=1}^{i=N_L} \sum_{j=1}^{j=N_Y} [L]^i [Y]^j \beta_{ij}$$

Розділивши обидві частини рівнянна на [M] отримаємо функцію $A_{M(L,Y)}$

$$A_{M(L,Y)} = \frac{C_M}{M} = 1 + \sum_{i=1}^{i=N_L} \sum_{j=1}^{j=N_Y} [L]^i [Y]^j \beta_{ij}$$

Присутність в розчині одночасно великого числа комплексів приводить до ускладнення розрахунків. Однак правильний вибір експерименту дозволяє отримувати розчини, в яких переважає тільки частина комплексів, і, очевидно, спростити розрахунки. Для визначення загальних констант стійкості комплексів з максимальним числом лігандів можна застосовувати тільки спрощений метод Уотерса. При використанні цього методу експериментально вивчаються розчини, в яких сума середніх лігандних чисел, розрахованих для L і Y

$$\overline{n}_L = \frac{C_L - [L]}{C_M}, \overline{n}_Y = \frac{C_Y - [Y]}{C_M}$$

рівна максимальному числу лігандів

$$\overline{n_L} + \overline{n_Y} = N$$