

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ ТА ФАРМАЦІЇ

**О. М. Рахлицька, Т. М. Щербакова,
О. М. Гузенко, Р. Є. Хома, Д. В. Снігур**

**КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ
В ХІМІЧНОМУ АНАЛІЗІ.
МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ
КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В РОЗЧИНАХ**

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
до лабораторних робіт
з вибіркового курсу
«Комплексні сполуки в хімічному аналізі»
для студентів факультету хімії та фармації
другого рівня вищої освіти (магістерського) спеціальності 102 «Хімія».

ОДЕСА
ОНУ
2022

УДК 543:54-386
К637

Рекомендовано вченою радою факультету
хімії та фармації ОНУ імені І. І. Мечникова.
Протокол № 2 від 19.10.2021 р.

Рецензенти:

Т. О. Кіосе – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної хімії та хімічної освіти Одеського національного університету імені І. І. Мечникова;

С. В. Топоров – кандидат хімічних наук, доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

Рахлицька О. М.

К637 Комплексні сполуки в хімічному аналізі. Методи дослідження процесів комплексоутворення у розчинах : метод. вказівки до лабораторних робіт з вибіркового курсу «Комплексні сполуки в хімічному аналізі» для студентів ф-ту хімії та фармації другого рівня вищої освіти (магістер.) спеціальності 102 «Хімія» / О. М. Рахлицька, Т. М. Щербакова, О. М. Гузенко, Р. Є. Хома, Д. В. Снігур. – Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2022. – 77 с.

Вказівки містять теоретичні основи використання комплексних сполук в аналізі речовин, загальні питання та методики виконання лабораторних робіт з розробки спектрофотометричної методики. Значне місце відводиться використанню спектрофотометричного методу для експериментального встановлення складу та стійкості комплексів.

Посібник призначений для самостійної роботи та лабораторного практикума студентам факультету хімії та фармації другого (магістерського) рівня вищої освіти.

УДК 543:54-386

ВСТУП

Розвиток аналітичної хімії пов'язан з вимогами промисловості, медицини, сільського та інших галузей народного господарства. Більшість методів розділення і багато методів визначення елементів засновані на реакціях утворення комплексних сполук і використанні тих чи інших аналітичних властивостей цих сполук. Властивості комплексних сполук широко використовуються для одержання інформації про якісний і кількісний склад проб і лежать в основі багатьох хімічних і фізико-хімічних методів аналізу.

Враховуючи закономірності комплексоутворення і фактори, які визначають міцність, розчинність і спектр поглинання комплексу, можна розширити сферу створення нових аналітичних реагентів, а також встановити область застосувань і обмежень давно відомих реагентів. Накопичення експериментальних даних сприяє вивченню аналітичного застосування комплексних сполук. Все більше емпіричних методів отримують пояснення на фізико-хімічній основі, і це значною мірою стимулює розвиток нових аналітичних методів. Нові досягнення в цій галузі тепер з'являються за наступними напрямками:

- квантово-хімічні розрахунки структури реагентів і на цій основі прогнозування спектрів і реакційної здатності реагентів;
- дизайн реагентів нового типу (наприклад, макроциклічних) з урахуванням інтенсивно досліджуваних співвідношень «структура - властивість»;
- математичне (як правило, комп'ютерне) моделювання процесів, що протікають при проходженні реакцій комплексоутворення у

багатокомпонентних розчинах (наприклад, титрування багатокомпонентних сумішей);

- використання так званих організованих середовищ, наприклад, проведення реакцій в міцелах та інших «мікрореакторах».

Реакції комплексоутворення використовуються в різних областях хімічного аналізу, дозволяючи прискорити і спростити його виконання, підвищити чутливість, точність і вибірковість аналітичних методів. З їх допомогою можна визначити малі концентрації речовин, які не можна дослідити іншими аналітичними методами. Багато з комплексних сполук є специфічними реагентами на неорганічні іони.

Особливо ефективні комплексні сполуки для фотометричних визначень. У фотометричному аналізі кількість речовини визначають по світлопоглинанню забарвлених сполук, якими в більшості випадків є комплексні чи внутрішньокмплесні (хелатні) сполуки. Інтенсивність забарвлення розчинів цих сполук залежить від їх властивостей і від складу середовища. Тому, перш ніж використовувати яку-небудь сполуку для аналізу необхідно мати інформацію про такі важливі її характеристики як стійкість, склад, знати найбільш сприятливі умови утворення забарвленого комплексу, а також визначити оптичні характеристики його розчину. Для дослідження процесів комплексоутворення в розчинах найчастіше використовують спектрофотометричний, потенціометричний, полярографічний та кондуктометричний методи.

Мета курсу – вивчення основних понять з теорії та практики застосування комплексних сполук в аналізі; ознайомлення з

сучасними методами аналізу комплексних сполук та розробка високочутливих і селективних методик аналізу з використанням процесів кооплексоутворення.

Завдання дисципліни:

- підвищити здатність студента організовувати, планувати та реалізовувати хімічний експеримент (ФК 3);
- навчитися застосувати комплексний підхід до дослідження хімічної сполуки, встановлення її складу та властивостей сучасними хімічними та фізико-хімічними методами (ФК 7). Навчити студентів вмінню вибору різних аналітичних форм з метою розробки високочутливих методів аналізу для конкретних елементів у тих технічних об'єктів, що досліджуються на кафедрі;
- здатність до застосування методичних основ реалізації хімічного експерименту;
- кваліфіковане узагальнення результатів експерименту (ФК 8). Навчити студентів прийомам виконання експерименту по визначенню складу комплексної сполуки і вивчення оптимальних умов її утворення в розчині для розробки високочутливих та селективних методів визначення та відокремлення (розділення) елементів;
- поглибити знання студентів з теорії та практики застосування процесів кооплексоутворення в аналізі. Вивчення питань зв'язку між будовою та аналітичними властивостями комплексів, класифікація основних типів комплексних сполук, що утворились: солі, іонні асоціати, хелатні (внутрікомплексні) комплексні сполуки;

- розвинути здатність інтерпретувати, об'єктивно оцінювати і презентувати власні та колективні результати професійної та науково-дослідної діяльності. (ФК 11).

Очікувані результати навчання. У результаті вивчення навчальної дисципліни студент повинен

знати:

- методи аналізу якісного та кількісного складу комплексних сполук. (ПРН 4);
- принципи та процедури фізичних, хімічних, фізико-хімічних методів дослідження процесів комплексоутворення в розчинах, типового обладнання та приладів. (ПРН 5);
- методологію та організацію наукового дослідження (ПРН 7);
- відомості з теорії та практики використання процесів комплексоутворення в аналітичній хімії;
- питання зв'язку між будовою та аналітичними властивостями комплексів з метою розробки високочутливих методів аналізу.

вміти:

- демонструвати та застосовувати набуті теоретичні знання та практичні вміння при виконанні експериментальної роботи та опануванні нових теоретичних відомостей у професійній діяльності (ПРН 2);
- вміти ясно і однозначно донести результати власного дослідження до фахової аудиторії та/або нефахівців (ПРН 8) ;
- планувати, організовувати та здійснювати експериментальну роботу самостійно та автономно (ПРН 9);

- проводити лабораторні процедури з використанням сучасних контрольно-вимірювальних приладів (ПРН 10);
- використовувати набуті знання та компетенції з хімії для вирішення прикладних задач; на практиці оволодіти прийомами вивчення оптимальних умов комплексоутворення для розробки високочутливих та селективних методів визначення та відокремлення (розділення) елементів (ПРН 16);
- аналізувати існуючі методи дослідження та обирати найбільш доцільні для вирішення поставлених завдань; обробляти, інтерпретувати результати досліджень (ПРН 18);
- використовувати сучасні комп'ютерні інформаційні технології та програми в наукових дослідженнях та публічній презентації їх результатів (ПРН 19);
- виконувати експеримент по визначенню складу та стійкості комплексної сполуки.

У методичних вказівках викладені основні етапи виконання експерименту по визначенню складу та стійкості комплексної сполуки і вивчення оптимальних умов її утворення в розчині. Така інформація необхідна при розробці, наприклад, методик спектрофотометричного визначення. Даний посібник призначений для студентів хімічного факультету, що спеціалізуються з аналітичної хімії, магістрів, наукових робітників та аспірантів.

І. ПЕРЕЛІК ТА ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

Тиждень	Лабораторні роботи	Кількість год.
Змістовий модуль 1		
I	*Вивчення впливу рН на комплексоутворення в системах: іон металу – органічний реагент. Вивчення спектрів світлопоглинання, вибір оптимальної довжини хвилі.	4
II	*Вивчення впливу різних факторів на спектри світлопоглинання: концентрація металу та реагенту, порядок зливання, температура, час встановлення рівноваги. Вибір оптимальних умов комплексоутворення.	4
III	*Встановлення інтервалу підлягання з-ну Бера. Побудова градууювального графіку та розрахунок його параметрів. Визначення іонів металу в модельних розчинах. Статистична обробка результатів аналізу з використанням ПМК.	4
Змістовий модуль 2		
IV	*Визначення складу та стійкості комплексів методом ізомолярних серій	4
V	*Визначення складу та стійкості комплексів методом зрушення рівноваги. Визначення складу та стійкості комплексів методом насичення.	4

Всього 20 год.

***Зауваження:** кожна пара студентів вивчає за вказівкою викладача конкретну систему Me-L з вказаного списку:

1. цирконій(IV) – ксиленоловий оранжевий;
2. плюмбум(II) – піриділазорезорцин (ПАР);
3. олово(IV) – саліцілфлуорон (СФ);
4. мідь(II) – біцинхонинова кислота;
5. алюміній(III) – хромозурол;
6. залізо(III) – сульфосаліцилова кислота.
7. залізо(III) – антибіотик

Правила оформлення лабораторних робіт

Після ознайомлення з теоретичними основами методу та правилами техніки безпеки виконання лабораторної роботи треба записати в робочий зошит мету, методику експерименту (студенти мають самостійно написати методику науково-дослідної роботи по вивченню комплексоутворення для відповідної системи Me-L, обговорити її з викладачем і тільки після цього виконувати експеримент), хімічні рівняння реакцій в молекулярному, повному і скороченому іонному вигляді, спостереження, всі отримані експериментальні дані, розрахунки та результати статистичної обробки.

II. ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКЦІЇ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ.

Одним з найбільш поширених методів дослідження комплексоутворення є спектрофотометричний метод аналізу, що заснований на утворенні забарвлених комплексних сполук і основному законі світлопоглинання. Дослідження оптичних властивостей комплексів металу і підбір оптимальних умов комплексоутворення є дуже важливим етапом, необхідним для розробки фотометричних методик визначення металу.

Для вибору того чи іншого методу фізико-хімічного аналізу і правильного обговорення результатів велике значення має загальна, якісна характеристика дисоціації комплексу. В усіх випадках важливо знати, чи має місце помітна дисоціація комплексу, чи розклад, наприклад, при занадто високій кислотності для комплексів, що містять аніони слабких кислот. Далі, доцільно перед початком кількісних вимірів знати, чи можливо, користаючись даною властивістю системи, знайти декілька різних по складу сполук даних компонентів.

Однак, необхідно мати на увазі, що той самий характерний вид, чи зміна форми кривої діаграми властивостей, може бути обумовлений не тільки помітною дисоціацією. У визначених умовах навіть стійки комплекси деколи дають діаграму властивостей розчину з розмитими максимумами чи перегибами. З таких процесів, що обумовлюють зовнішню аналогію з дисоціацією, найбільш важливе значення мають наступні: розклад чи неповне утворення комплексу у зв'язку з впливом концентрації водневих іонів; розклад, обумовлений

впливом інших координуємих чи центральних іонів. У загальному виді такі процеси можна зобразити схематичними рівняннями. Усі ці рівняння доцільно зв'язати з повним рівнянням дисоціації, тому що остання, безсумнівно, супроводжується сольватацією центрального іона:



Вплив концентрації водневих іонів можна виразити рівняннями:



(розклад комплексу при високій кислотності),



(гідроліз комплексної групи).

Вплив сторонніх лігандів можна виразити схематично рівнянням



Це рівняння характеризує, зокрема, вплив аніонів буферних розчинів чи інших комплексоутворюючих аніонів.



Усі ці види процесів (1-5) можуть рівною мірою обумовлювати розмиті максимуми кривих серій ізомольярних розчинів, розмиті перегини інших кривих. У залежності від коефіцієнтів рівнянь (1-5) подібні явища можуть давати іноді однаковий ефект при вивченні відношення розчину комплексу до розведення. Відоме розходження між цими процесами спостерігається в залежності від того, чи

розбавляється розчин одним розчинником, що викликає зменшення концентрації всіх компонентів, чи при розведенні зберігається постійною концентрація одного з компонентів при зміні концентрації інших. Найчастіше, знаючи хімічні властивості реагуючих чи присутніх компонентів, можна передбачати ті чи інші види впливів і відповідними іспитами установити наявність або відсутність такого впливу.

Практичне використання спектрофотометричних досліджень реакції комплексоутворення включає декілька етапів експерименту:

- I. Встановлення найбільш сприятливих умов утворення забарвленого комплексу (вибір реагенту, концентрацій реагуючих речовин, значень рН розчину, при якому досягається найбільша ступінь утворення забарвленого комплексу, відношення розчину до розведення, вплив температури та часу на комплексоутворення);
- II. Визначення оптичних характеристик комплексу (визначення області максимального світлопоглинання розчину, визначення молярного коефіцієнту світлопоглинання та діапазону концентрацій, у якому підтримується закон Бугера-Ламберта-Бера);
- III. Визначення складу і стійкості комплексної сполуки.

Експерименти потребують таких **реактивів та апаратури:**

1. Стандартний розчин 0,1 М розчину металу. (У лабораторному журналі пишеться повністю методика приготування 0,001-0,1 М

розчину металу і методика розбавлення його для приготування розчинів з меншою концентрацією.

2. Розчин 0,001-0,1 М обраного реагенту готують з використанням літературних даних з приготування його розчинів. Залежно від класу сполук та їх розчинності робочі розчини готують від 0,001 до 0,1 М. Наприклад, органічні реагенти з класу триоксифлуоронів потрібно готувати не більше 0,01 М; лужні органічні барвники внаслідок їх інтенсивного забарвлення слід готувати тільки 0,001 М. Розчини реагенту готують в обсязі 50-100 мл з описом методики їх розведення.
3. Розчини металу і реагенту слід готувати однакової концентрації.
4. Робочі розчини металу і реагенту з меншою концентрацією готують відповідним розведенням вихідних стандартних розчинів. Для цього беруть їх аліквоти, переносять у мірну колбу (наприклад, 5 мл аліквоти в колбу на 50 мл), тобто частіше розбавлення роблять у десять разів. Потім в колбі розчин доводять до об'єму. Тут потрібно звернути особливу увагу на те, чи потрібно розбавляти розчини реагенту і металу водою, водно-спиртовим розчином, спиртом, кислотою, лугом і т. д.
5. Крапельниці з розчинами HCl 1:1 та NH₄OH 1:1.
6. Пробірки чисті і сухі 10-20 шт.
8. Підставка для пробірок 1 шт.
9. Піпетки з поділками на 10 мл - 1 шт, 5 мл - 1 шт, 2 мл - 2 шт.
10. Мірні колби на 50 або 100 мл - 5 шт.
11. Конічна колба на 250 мл для води.
12. Промивалка для води.

13. Ваги аналітичні (наважку можна брати за допомогою годинникового скла або кальки).

14. Спектрофотометри СФ-4а , СФ-26 , СФ-18 , СФ-46.

15. Універсальний іономер ЕВ-74 для вимірювання рН розчинів або рН-метри різних марок.

2.1. Визначення оптимальних умов комплексоутворення

При підборі оптимальних умов проведення реакції комплексоутворення вивчають вплив різних чинників на інтенсивність поглинання розчинів комплексу – рН середовища, концентрація реагенту, час комплексоутворення, температури та послідовності додавання реактивів і т. д. Визначення оптимальних умов можна проводити в наступній послідовності.

2.1.1. Вибір реагенту для фотометричних реакцій

Реагент для фотометричного визначення вибирається, насамперед, виходячи з специфічності взаємодії аналізованої речовини з певними аналітичними групами органічних реагентів. Наприклад, для нікелю специфічними реагентами є органічні речовини, що містять оксимну групу $=N-OH$, для кобальту – реагенти, що містять в ортоположенні – $N=O$ та $-OH$ групи, для міді – реагенти, що містять тіо- і аміногрупи одночасно і т. д. Необхідно також, щоб забарвлені сполуки задовольняли вимогам стійкості і постійності складу. Для оцінки специфічних реагентів використовують критерії, сформульовані А. К. Бабко.

Кращим реагентом за інших рівних умов вважають такий, який при утворенні забарвленої сполуки забезпечує:

1. Найбільше зміщення максимуму поглинання: $\Delta\lambda = \lambda_{\dot{E}} - \lambda_R$ (де λ_K та λ_R – довжини хвиль максимального поглинання комплексу та реагенту).
2. Найбільша абсолютна та відносна зміна величини молярного коефіцієнта світлопоглинання: $\Delta\varepsilon = \varepsilon_K - \varepsilon_R$ та $\Delta = \varepsilon_K / \varepsilon_R$. В тих випадках, коли молярні коефіцієнти світлопоглинання комплексу та реагенту невідомі, реагент вибирають по найбільшій різниці між сумарною оптичною густиною розчину A_{cm} і самого реагенту.
3. Найбільшу різницю в значеннях рН при утворенні забарвлених форм комплексу та самого реагенту.
4. Найбільший інтервал значень рН, в якому дотримується постійність оптичної густини розчину.
5. Практичним критерієм чутливості реагенту служить кут нахилу прямої, яка характеризує залежність оптичної густини (або різниці оптичних густин) від концентрації забарвленої речовини. Графічна залежність визначається при довжині хвилі, де величина A (або ΔA) є максимальною. Чим більше кут нахилу (або тангенс кута нахилу) цієї прямої, тим чутливішим є реагент.

2.1.2. Визначення кількості реагенту, необхідного для комплексоутворення

Необхідну кількість реагенту розраховують теоретично або визначають експериментально по максимальному виходу продукту

реакції, тобто по максимальному світлопоглинанню. Для цього готують серію розчинів з постійним вмістом досліджуваного іона, але з різним і все зростаючим вмістом реагенту. Потім вимірюють оптичні густини розчинів і будують графік залежності A (або ΔA) від концентрації реагенту C_R (рис. 1).

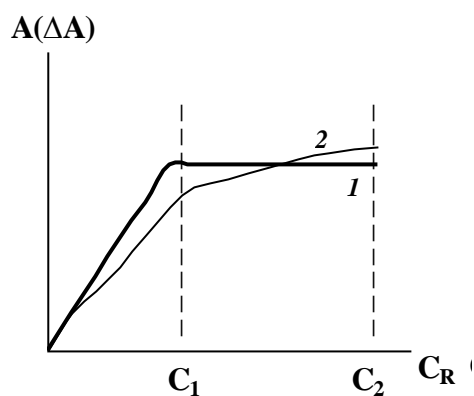


Рис. 1. Графічне визначення оптимальної концентрації реагенту (C_R)

1 – при утворенні стійкої забарвленої комплексної сполуки;

2 – при утворенні малостійкої забарвленої комплексної сполуки

При утворенні стійкої забарвленої сполуки на кривій $A=f(C_R)$ спостерігається різкий злам в так званій «точці насичення», який і визначає мінімальну кількість реагенту, необхідну для максимального виходу продукту реакції (крива 1). Оптимальна кількість реагенту в цьому випадку повинна перевищувати стехіометричну на 30-50 %. При утворенні малопотужного комплексу крива «насичення» не має різкого зламу (крива 2). В цьому випадку необхідно встановити найменшу кількість реагенту, при якому практично припиняється збільшення A (або ΔA в випадку забарвленого реагенту). Ця кількість і приймається за оптимальну.

2.1.3. Визначення області максимального (оптимального) поглинання електромагнітного випромінювання розчином комплексу

Всі забарвлені сполуки характеризуються вибіркоvim поглинанням світла. Для повної характеристики забарвлених розчинів різних сполук користуються їх спектрами поглинання (кривими світлопоглинання). Для отримання спектра поглинання (кривої світлопоглинання, яка будується у координатах $A = f(\lambda)$ або $\varepsilon = f(\lambda)$) проводять серію вимірювань оптичної густини розчину чи молярного коефіцієнта світлопоглинання при різних довжинах хвиль. Використовуючи спектрофотометри, фотоколориметри ФЕК-Н-57, ФЕК-56 або фотометри ФМ-56, ФМ-58, вимірюють оптичну густину аналізованого розчину. По даним вимірювань оптичної густини розчину при різних довжинах хвиль (чи з різними вузько смуговими світлофільтрами) будують спектр поглинання досліджуваного розчину. Потім визначають довжину хвилі або ділянку спектру, де спостерігається максимальне значення оптичної густини A_{\max} (чи різниці оптичних густин ΔA – у випадку забарвленого реагенту). Вивчаючи поглинальну здатність розчинів реагенту, іонів металу і комплексу, з'ясовують залежність оптичної густини від довжини хвилі в інтервалі 220-800 нм і встановлюють максимуми довжин хвиль, при яких поглинають ці розчини. Довжина хвилі, при якій спостерігається максимальне поглинання світла, позначається через λ_{\max} , молярний коефіцієнт світлопоглинання – ε_{\max} . Область максимального поглинання променів характеризується також розмитістю максимума поглинання (рис. 2) – інтервалом довжин

хвиль, які відповідають половинним значенням ϵ_{\max} чи максимальній оптичній густині розчину ($\lambda_{1/2\max} - \lambda'_{1/2\max}$). Масимум поглинання світла у зазначеній спектральній області є важливою оптичною характеристикою речовини, а весь спектр поглинання характеризує її якісну індивідуальність.

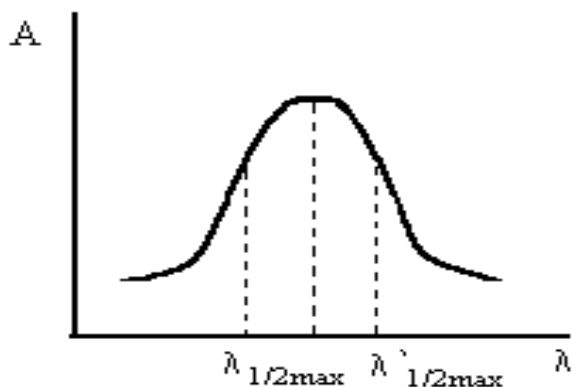


Рис. 2. Залежність оптичної густини розчину від довжини хвилі світла, що поглинається

Інтерес представляє питання про те, як поглинають розчини металу і реагенту в області максимального поглинання комплексу. Якщо розчин реагенту мінімально поглинає або майже не поглинає в області максимального поглинання розчину комплексу M з R , то ми маємо ідеальний випадок. Найчастіше розчини реагенту можуть поглинати в області максимального поглинання розчину комплексу. У цьому випадку подальші вимірювання оптичної густини розчину комплексу треба проводити по відношенню до розчину реагенту. Вибір оптимальної довжини хвилі тут може бути і не при максимальному поглинанні розчину комплексу, а при λ , де різниця в поглинанні комплексу та додатково поглинаючого компонента розчину максимальна. Всі наступні виміри оптичної густини розчинів проводять при знайденому значенні довжини хвилі максимального (оптимального) світлопоглинання.

2.1.4. Встановлення оптимального рН комплексоутворення

Дослідження рН і вплив середовища розчину комплексу на їх поглинаючу здатність є важливим фактором, так як більшість лігандів є слабкими кислотами, що можуть приймати участь не тільки в комплексоутворенні, а й в кислотно-основних рівновагах ($H_nL \leftrightarrow L^{n-} + nH^+$). Як показує практика, комплекси існують у певному інтервалі рН, тобто їх розчини максимально поглинають при певних умовах. Часто цей інтервал буває вузьким. Тут потрібно мати на увазі два випадки:

1. Розчини реагенту мінімально поглинають при максимальному поглинанні розчинів комплексу.
2. Розчини реагенту помітно поглинають при максимальному поглинанні розчину комплексу.

У першому випадку дослідження залежності оптичної густини від рН середовища проводять по відношенню до розчину води (холостий). У другому випадку потрібно окремо проводити дослідження розчинів реагенту і розчинів комплексу по відношенню до води, а потім порівняти ці дві криві для вибору оптимальних умов. Іноді оптимальне значення рН, яке вибирають для подальших досліджень, може не збігатися з максимальним поглинанням.

При встановленні області рН розчину, найбільш сприятливої для утворення забарвленої сполуки, вимірюють оптичну густину досліджуваного розчину при різних значеннях рН і будують графік залежності $A = f(pH)$ (рис. 3).

Для цього готують серію розчинів з постійною концентрацією центрального атома і деяким постійним надлишком реагенту, що

містить координуваний аніон; у серії змінюється тільки рН розчинів. При невідомій оптимальній концентрації надлишок реагенту береться 2-3-х кратним стосовно металу-комплексоутворювачу. За графіком визначають інтервал оптимальних значень рН розчину $pH_1 - pH_2$, де спостерігається найбільше і практично постійне значення оптичної густини розчину.

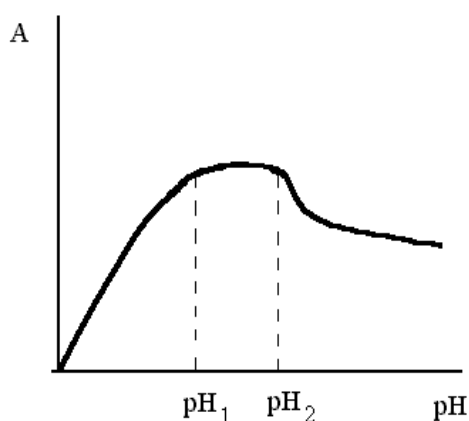


Рис. 3. Залежність оптичної густини розчину від рН

При цьому слід враховувати:

1) при дослідженні в сильно кислих розчинах, комплексоутворення не відбувається або відбувається частково, так як H^+ -іон характеризується значною спорідненістю до аніонів ліганду, що сприяє руйнуванню комплексів: $ML + H^+ \leftrightarrow HL + M^+$.

2) при збільшенні рН середовища збільшується концентрація іонів ліганду (L^-), що призводить до утворення комплексів з більшим числом координованих лігандів.

3) збільшення рН може привести до гідролізу центрального іона. В цьому випадку для попередження гідролізу M^{n+} в розчин вводять другий маскуючий ліганд (X), який утворює з металом комплекс MX,

менш стійкий ніж комплекс ML, але утворення якого попереджає гідроліз.

Після встановлення оптимального значення рН підбирають буфер, причому склад буферного розчину не повинен якимось чином впливати на комплексоутворення. Також підбирають кількість буферного розчину, яку необхідно додати для створення оптимального значення рН розчинів комплексу. При встановленні заданих значень рН необхідно враховувати побічний вплив аніонів буферних розчинів, а також сполук, за допомогою яких встановлюють рН.

2.1.5. Ефекти у розчинах при їх розведенні

Принцип методу заснований на тому, що при дуже малій дисоціації комплексу, тобто при великій його стійкості, кількість поглинаючих світло центрів не змінюється помітно при розведенні розчину. У випадку помітної дисоціації комплексу в даних межах концентрацій, при розведенні розчину забарвленого комплексу кількість поглинаючих світло часток зменшується; останнє характеризується як відхилення від закону Бугера-Ламберта-Бера.

Для з'ясування питання про дисоціацію комплексу беруть деяку кількість розчину забарвленої сполуки. При дослідженні звичайно склад сполуки буває невідомим і сама сполука не виділена у твердому стані. Для попередніх іспитів змішують розчини реагуючих речовин приблизно в еквівалентному відношенні, наприклад, у відношенні 1:1 чи 1:2 і т. п. Іноді, крім того, дивлячись за умовами реакції, необхідна

відповідна зміна рН розчину. Приготовлений розчин поміщають у кювету фотометра. Товщина шару повинна бути якомога меншою для того, щоб надалі використовувати висоту кювети для розведення. Концентрація забарвленого розчину повинна бути такою, щоб оптична густина розчину складала від 0,1 до 1, тому що в цих межах оптичної густини більшість оптичних приладів дає більш точні показання. Вимірюють оптичну густина розчину, а потім розбавляють його вдвічі, після чого знову спостерігають оптичну густина у повному шарі, тобто при вдвічі більшій товщині шару. Якщо можливий гідроліз комплексу, необхідно розбавляти не чистим розчинником, а розчином, що має те ж рН, що і випробуваний. Для розведення розчину в 2 рази у вертикальній кюветі, звичайно, досить додати такий же обсяг води чи іншого розчинника, як узятий спочатку обсяг випробуваного забарвленого розчину. Якщо в даних межах розведення не має місця помітна дисоціація комплексу, тоді оптична густина розчину не змінюється. Продовжуючи розведення і спостереження оптичної густини, можна знайти межі концентрацій, у яких забарвлений комплекс дисоціює мало, чи установити, що при всіх доступних для роботи концентраціях комплекс помітно дисоціює при даному рН розчинника.

2.1.6. Вплив температури і часу на комплексоутворення

Фотометричний аналіз звичайно проводять при однаковій кімнатній температурі, так як зміна температури розчину в багатьох випадках викликає відповідну зміну світлопоглинання. Якщо навіть невелика зміна температури (на 2-3 °С) призводить до значної зміни

оптичної густини розчину, то вимірювання останньої проводять після попереднього термостатування.

Для з'ясування стійкості світлопоглинання сполуки в часі готують розчин з попередньо встановленими оптимальними значеннями співвідношення $M : L$ і рН, який фотометрують при λ_{\max} через кожні 5 хвилин протягом 1 години. По отриманим даним будують графік у координатах оптична густина – час і визначають інтервал часу, необхідний для повного комплексоутворення (час, при якому досягається максимальна оптична густина), і час, протягом якого комплекс стійкий (час, протягом якого значення оптичної густини розчину зберігається незмінним чи змінюється незначно). Для наступної роботи вибирають такий інтервал часу, в перебігу якого максимальне значення оптичної густини розчину зберігається незмінним або незначно змінюється.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1

*Вивчення впливу рН на комплексоутворення в системах:
іон металу – органічний реагент. Вивчення спектрів
світлопоглинання, вибір оптимальної довжини хвилі*

Мета: вивчити оптимальні умови (рН) комплексоутворення та вибрати довжину хвилі, при якій максимально поглинають розчини комплексів.

Студенти самостійно описують методику науково-дослідної роботи з вивчення комплексоутворення для відповідної системи М-Л за планом:

1. Приготування розчинів солі металу та органічного реагенту з відповідними розрахунками наважок (молярні концентрації металу C_M та органічного реагенту C_L однакові:
$$C_M = C_L \approx (1 \div 3) \cdot 10^{-3}.$$
2. Записують спектри світлопоглинання розчинів солі металу (в разі необхідності) та органічного реагенту при різних значеннях рН (1÷9). За графіком знаходять максимум світлопоглинання λ_{max} для відповідних розчинів.
3. Приготування серії розчинів $C_M : C_L = 1:2; 1:3; 1:4; 1:6$ з одним значенням рН.
4. Записують спектр світлопоглинання отриманої серії розчинів. Якщо положення максимумів світлопоглинання не залежить від співвідношення реагенту та металу, то в даній системі утворюється один комплекс. За графіком знаходять максимум світлопоглинання λ_{max} комплексу.

5. Записують спектри світлопоглинання серії розчинів відповідно при всіх досліджених рН.
6. По результатам роботи будують графічні залежності: $A = f(\lambda)$, $A = f(\text{pH})$ для М, L та комплексу $[\text{ML}_n]$.

Завдання: Зробіть висновки про оптимальне значення рН комплексоутворення та обоснуйте вибір оптимальної довжини хвилі.

Питання для самоконтролю до ЛР № 1

1. В яких координатах представляють електронний спектр поглинання? Для чого його використовують? Якими параметрами характеризується смуга поглинання?
2. Які зміни в електронних спектрах свідчать про проходження комплексоутворення в розчині?
3. Робоча довжина хвилі. Визначення λ_{max} на спектрі поглинання, в тому числі, в разі перекривання смуг поглинання комплексу та реагентів М і L.
4. Методика проведення експерименту для знаходження рН комплексоутворення. Які фактори при цьому необхідно враховувати?
5. Методика проведення експерименту для знаходження λ_{max} комплексоутворення.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2

Вивчення впливу різних факторів на спектри світлопоглинання: концентрація металу та реагенту, порядок зливання, температура, час встановлення рівноваги. Вибір оптимальних умов комплексоутворення.

Мета: вивчити вплив різних факторів на комплексоутворення та визначити оптимальні умови комплексоутворення.

Студенти самостійно описують методику науково-дослідної роботи по вивченню умов комплексоутворення для відповідної системи M-L. Вивчають вплив концентрації металу та реагенту, порядку зливання, температури, часу встановлення рівноваги в дослідженій системі при оптимальному значенні рН. По результатам роботи будують графічні залежності: $A = f(C_M)$, $A = f(C_L)$, $A = f(\tau, \text{ год})$, $A = f(t)$.

Завдання: Зробіть висновки, щодо оптимальних умов комплексоутворення.

Питання для самоклнтролю до ЛР № 2

1. Яких умов проведення експерименту треба дотримуватися при вивченні комплексоутворення в розчині?
2. Чим може бути викликана різниця в оптичних густинах при розведенні розчину?
3. Час досягнення рівноваги реакції комплексоутворення (методика постановки експерименту, вид графічної залежності $A = f(\tau, \text{ год})$).
4. Вплив температури на реакцію комплексоутворення.
5. На що впливає порядок зливання реагентів при проведенні реакції комплексоутворення?
6. Спектральні характеристики розчинів у фотометрії. Нульові розчини та розчини зрівняння.

2.2. Визначення оптичних характеристик комплексу

2.2.1. Виконання закону Бера та його зв'язок з діапазоном визначаємих концентрацій

Закон Бугера-Ламберта-Бера є основним законом світлопоглинання і лежить в основі більшості фотометричних методів аналізу. Однак, у дійсності лінійний характер залежності A від C часто порушується – особливо в області високих концентрацій і (або) значень оптичної густини. Концентрація, при якій починаються помітні відхилення від основного закону світлопоглинання, залежить від природи поглинаючої речовини, ступеня монохроматичності світла, точності вимірювань та присутності заважаючих речовин. Тому при дослідженні процесів комплексоутворення необхідно установити діапазон концентрацій, в якому дотримується закон Бера. Для цього готують серію розчинів з різною концентрацією комплексу (з оптимальним значенням рН). Фотометрують при λ_{\max} і по отриманим даним будують графік $A = f(C)$, по якому визначають, при досягненні якої концентрації спостерігаються відхилення від закону Бугера-Ламберта-Бера. Надалі працюють з концентраціями, не перевищуючими ті значення, при яких починаються відхилення від основного закону світлопоглинання.

2.2.2. Молярних коефіцієнтів світлопоглинання та методи його визначення

Величини молярних коефіцієнтів світлопоглинання, розраховані по дослідним даним $\varepsilon_\lambda = A/Cl$ (рис. 4), не завжди відповідають дійсним значенням. Найчастіше розрахована таким способом величина ε_λ є лише середньою величиною молярного коефіцієнту світлопоглинання, яка може змінитися при зміні концентрації реагуючих речовин в результаті побічних процесів (зміна ступеня дисоціації комплексу, ступінчастість комплексоутворення, полімеризація і т. д.) (рис. 5).

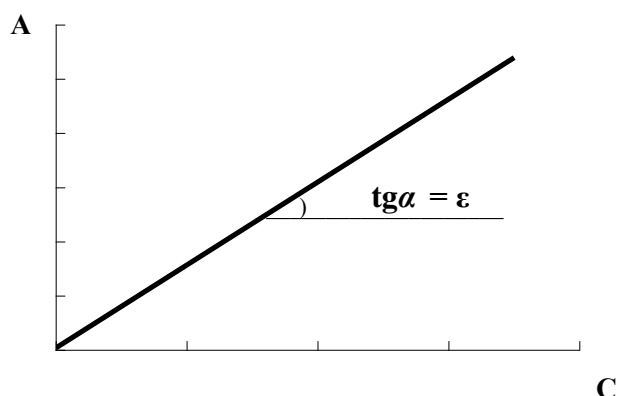


Рис. 4. Визначення молярного коефіцієнта світлопоглинання ε_λ за графічною залежністю $A = f(C)$

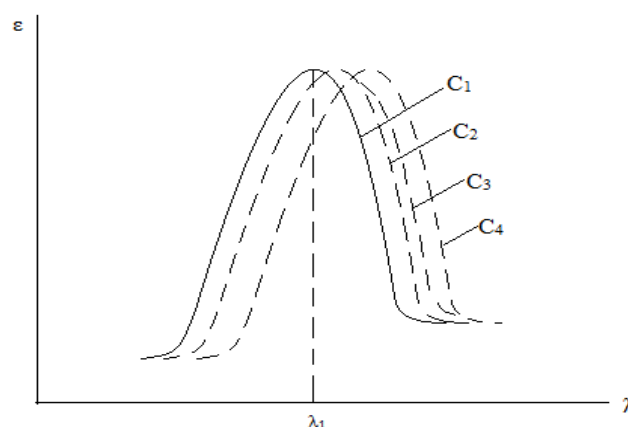


Рис. 5. Залежність молярного коефіцієнта світлопоглинання від концентрації комплексної сполуки

Значення молярних коефіцієнтів світлопоглинання в таких випадках називаються вдаваними. Для отримання істинного значення ε_λ необхідно, щоб:

1. при оптимальній λ , при якій вимірюють A , поглинав тільки комплекс;
2. була відома рівноважна концентрація комплексу $[ML_n]$;
3. реакція комплексоутворення проходила до кінця $[ML_n] = C_{[ML_n]}$.

Істинні значення величин ε_{λ} визначаються спеціальними спектрофотометричними прийомами, які вказані нижче. **Визначення істиного молярного коефіцієнта світлопоглинання ε_{λ} та константи стійкості β_{ε} комплексу вирішуються сумісно.**

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3

Встановлення інтервалу підлягання з-ну Бера.

Побудова градуовального графіка та розрахунок його параметрів.

Визначення іонів металу в модельних розчинах

Мета: Встановити інтервал підлягання закону Бера, побудувати градуовальний графік та знайти молярний коефіцієнт світлопоглинання; описати методку спектрофотометричного визначення металу з відповідним реагентом.

Студенти самостійно описують методику побудови градуовального графіка та розраховують його параметри: мінімальну та максимальну концентрації, молярний коефіцієнт світлопоглинання за планом:

1. Розведенням основного стандартного розчину металу $C_m = (1 \div 3) \cdot 10^{-3}$ моль/л готують *робочий розчин з концентрацією металу $C_m = (1 \div 3) \cdot 10^{-4}$ моль/л* в мірній колбу на 100 мл.

2. *Побудова градуовального графіку.* В ряд мірних колб об'ємом 25 мл вносять аліквоти робочого розчину металу, такі що відповідають концентрації металу $1 \cdot 10^{-6}$; $3 \cdot 10^{-6}$; $5 \cdot 10^{-6}$; $1 \cdot 10^{-5}$; $3 \cdot 10^{-5}$; $5 \cdot 10^{-5}$; $1 \cdot 10^{-4}$; $3 \cdot 10^{-4}$; $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Потім проводять реакцію комплексоутворення в оптимальних умовах, які визначені в роботах № 1-2 та вимірюють оптичну густину (A) при оптимальному λ . В разі необхідності

уточнюють концентрації розчинів, змінюючи інтервал досліджених концентрацій так, щоб для всіх розчинів градувального графіку не порушувався закон Бера.

3. Будується градувальний графік в координатах оптична густина (A) – концентрація металу (C_M , моль/л). Шляхом обробки отриманої залежності рівнянням виду $y = a + bx$ (де a, b – параметри прямої, які знаходять за допомогою Office додатку Microsoft Excel) встановлюють чисельні значення параметрів a та b .

4. Знаходять мінімальну та максимальну концентрації металу, вдаваний молярний коефіцієнт світлопоглинання комплексу (рис. 4):

$$\varepsilon = \operatorname{tg}\alpha = \frac{C_2 - C_1}{A_2 - A_1} ; \quad C_{\min} = \frac{0,01}{\varepsilon \cdot l}$$

Завдання: узагальнити експериментальні дані лабораторних робіт № 1-3 та представити розроблену методику спектрофотометричного визначення катіону металу з відповідним органічним реагентом.

Питання для самоконтролю до ЛР № 3

- Рівняння Бугера-Ламберта-Бера. Фізичний зміст величин, що входять до нього. Вимоги до розчинів в спектрофотометрії.
- Для суміші забарвлених сполук А і В, що поглинають при одній довжині хвилі, вірно

а) $A_{\text{заг}} = A_A + A_B$	в) $A_{\text{заг}} = (\varepsilon_A C_A + \varepsilon_B C_B)l$
б) $A_{\text{заг}} = \varepsilon(C_A + C_B)l$	г) $A_{\text{заг}} = \varepsilon C_A + \varepsilon C_B$
- Молярний коефіцієнт світлопоглинання. Від яких параметрів він залежить?

4. Які умови експерименту необхідні для отримання істинного і уявного значення ε ?
5. Як знайти C_{\min} та C_{\max} , які можна визначати спектрофотометрично з даним реагентом?
6. З чим пов'язані відхилення від закону світлопоглинання?
7. Оптична густина розчину, що містить сполуки А та В, на лініях 440 і 600 нм у кюветі завдовжки 1 см становить 0,510. Знайти концентрації А та В, якщо $\varepsilon_{440}^A = 955$, $\varepsilon_{600}^A = 167$, $\varepsilon_{440}^B = 0$, $\varepsilon_{600}^B = 1178$.
8. Спектральні характеристики розчинів в фотометрії. Нульові розчини та розчини зрівняння.
9. Що таке оптична густина розчину? Як вона змінюється в залежності від концентрації, товщини шару розчину та молярного коефіцієнта поглинання? Якими повинні бути її значення при спектрофотометричних вимірюваннях?

2.3. Визначення стійкості, складу та молярного коефіцієнта світлопоглинання комплексу

При вивченні комплексоутворення в розчині необхідно розв'язати 2 задачі:

1. Ідентифікувати частки з оцінкою їх структури, типу і енергії окремих зв'язків. Для цього використовують фізичні методи аналізу, наприклад, ЯМР, ІКС, рентгеноструктурний аналіз. При цьому використовують досить концентровані розчини (не менше 10^{-2} моль / л).

2. Оцінити рівновагу комплексоутворення, тобто кількісний склад розчинів. При цьому всі методи засновані на вимірі якогось фізичного параметра системи при варіюванні концентраційних співвідношень компонентів, які складають цю систему.

Класифікувати методи визначення складу і стійкості комплексів можна за різними критеріями:

I. Залежно від вимірюваних властивостей системи.

Метод аналізу	Властивість, що вимірюється	Концентрація компонента
Спектрофотометрія	Оптична густина (A)	Комплекса $[ML_n]$ чи ліганда $[L]$
Потенціометрія	Потенціал електрода (E)	Металу $[M]$ чи ліганда $[L]$
Полярографія	Енергія напівхвилі ($E_{1/2}$)	Металу $[M]$
Кондуктометрія	Електричний опір	Металла $[M]$ чи ліганда $[L]$
Екстракція	Коефіцієнт розподілу (K)	Комплекса $[ML_n]$
Метод розчинності	Розчинність (S)	Метала $[M]$ і ліганда $[L]$

При вивченні комплексоутворення і особливо ступеневого комплексоутворення, коли в розчині одночасно існує кілька близьких за властивостями комплексів, дуже важливо мати селективний метод аналізу, що дозволяє оцінити концентрацію одного компонента системи в присутності інших.

У разі моноядерних комплексів (тобто для розбавлених розчинів існує певна кореляція між концентраціями C_L , C_M , $[M]$, $[L]$, $[ML_n]$. Описують утворення комплексу спеціально введені функції, які пов'язують властивість, що вимірюється, з концентрацією одного з компонентів системи. При цьому, як видно з таблиці, можливо

визначити рівноважні концентрації металу [M], ліганда [L], або комплексу [ML_n] відповідно до цього:

1. Якщо експериментально можна визначити концентрацію металу [M], то для розрахунків вводять функцію Фронеуса (Ф - функцію закомплексованості), яка показує відношення загальної концентрації металу C_M до рівноважної концентрації вільних іонів метала:

$\alpha = \frac{N_i}{[M]}$. Функція Фронеуса змінюється від 1 (при відсутності комплексоутворення) до ∞. Чим стійкіше комплекс, тим менше [M] і тим більше Ф. При цьому константа стійкості β_к пов'язана з функцією Фронеуса рівнянням: $\Phi = 1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n$. Якщо відома Ф, то β_к можна розрахувати за методом Ледена.

2. Якщо експериментально можна визначити концентрацію ліганда [L], то вводять функцію утворення Бьєррума (\bar{n} – середнє лігандне число). Функція утворення Бьєррума показує середнє число зв'язаних лігандів, що припадає на атом металу комплексоутворювача (змінюється від 0 (при відсутності комплексоутворення) до граничного числа лігандів, які можуть перебувати в поєднанні з

даними іонами металу: $\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_M}$. Залежність $\bar{n} = f(-\lg [L])$

називається кривою утворення системи (рис. 6).

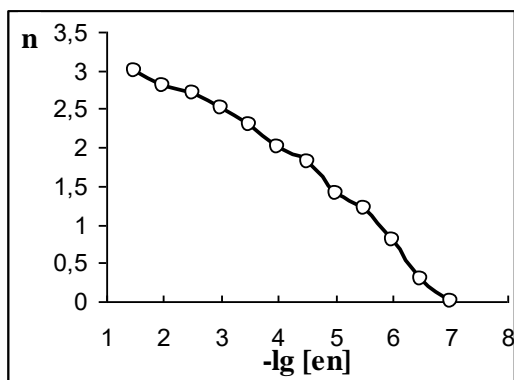


Рис.6. Крива утворення системи $\bar{n} = 3$, тобто в системі утворюється три комплекси ML , ML_2 , ML_3 .

3. Якщо можливо визначити концентрацію комплексу $[ML_n]$, то використовують величину мольної частки комплексу α (частка пов'язаного в комплекс металу):

$$\alpha = \frac{[ML_n]}{C_M}$$

Величина мольної частки комплексу змінюється від 0 (при відсутності комплексоутворення) до 1 (при утворенні тільки одного комплексу), α пов'язана з β_k рівнянням:

$$\alpha = \frac{\beta_n \cdot [L]^n}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n} = \frac{\beta_n}{\sum \beta_i [L]^{i-n}}$$

Якщо β_n відомі, то можна знайти концентрацію кожного комплексу і побудувати діаграму розподілу ($\alpha = f(\lg [L])$).

II. За методом математичної обробки результатів експерименту.

При цьому треба розрізняти методи, що застосовуються для дослідження складу і стійкості комплексів. Розрізняють методи Бьеррума, Ледена, Асмуса, Бабко, Комаря, Адамовича і т. д.

III. Від способу постановки експерименту.

Для двохкомпонентних систем $M:L$ в залежності від способу зміни концентрацій розрізняють такі експериментальні методики:

1. Метод Остромисленського-Жоба або метод ізомолярних серій (змінюються співвідношення C_L/C_M за постійної сумарної концентрації $C_L + C_M$);
2. Метод молярних відношень або метод насичення (загальна концентрація металу C_M – постійна, а концентрація ліганду C_L змінюється або навпаки);
3. Метод стехіометричного розбавлення або метод Комаря (за постійним співвідношенням C_L/C_M змінюють загальні концентрації C_L і C_M);
4. Метод відповідних розчинів або метод Б'єррума (одній серії концентрація металу C_M – постійна, а концентрація ліганду C_L змінюється; концентрації металу в кожній серії різняться в 2-3 рази.

2.3.1. Метод ізомолярних серій Остромисленського-Жоба

Метод заснований на визначенні відношення ізомолярних концентрацій реагуючих речовин, що відповідає максимальному виходу комплексу, що утворюється. Для виконання аналізу готують розчини обох компонентів однакової молярної концентрації, в яких $\mu = const$ і змішують їх в антибатних співвідношеннях (найчастіше від 1 : 9 до 9 : 1), зберігаючи незмінним загальний об'єм розчину ($V_{заг.} = 10$ мл). При цьому сумарна кількість молів обох компонентів у загальному обсязі суміші завжди залишається постійною і називається концентрацією ізомолярної серії $C_L + C_M = const$.

Вимір оптичної густини проводять при постійних значеннях іонної сили і рН розчинів. Буферний розчин для підтримки

постійного значення рН середовища вибирають так, щоб між компонентами ізомолярної серії і буферним розчином було відсутнє комплексоутворення.

Вимірявши оптичну густину приготованих розчинів ізомолярної серії, будують графік залежності від співвідношення чи концентрацій об'ємів компонентів ізомолярної серії (рис. 7).

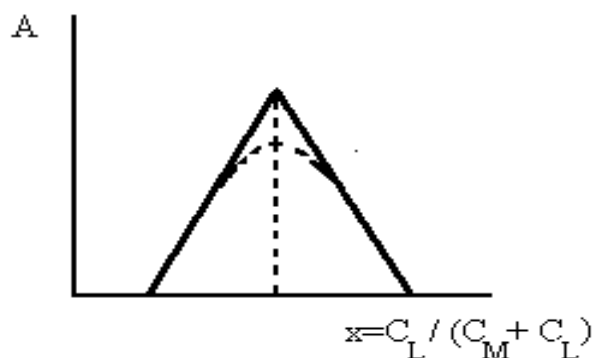


Рис. 7. Залежність оптичної густини від співвідношення компонентів ізомолярної серії

Крива залежності виходу комплексу від складу розчину називається кривою ізомолярної серії і характеризується екстремальною точкою, по якій і визначають положення максимуму поглинання на ізомолярній кривій. Така точка відповідає максимально можливій концентрації комплексу, що утворюється по реакції $mM+nL \leftrightarrow M_mL_n$, а її положення (абсциса) однозначно зв'язана зі стехіометричними коефіцієнтами m і n

$$x_{\max} = C_L / (C_M + C_L) = n / (n + m),$$

де C_M і C_L – початкові концентрації реагуючих компонентів M і L . Максимальне світлопоглинання має такий розчин, у якому вміст комплексної сполуки, що утворюється, є найбільшим. Тому об'ємне

співвідношення компонентів ізомолярної серії, що відповідає максимуму поглинання, відповідає стехіометричному співвідношенню реагуючих речовин: $n = \frac{[L]}{[M]} = \frac{V_L}{V_M}$, де V_L , V_M – об'єми розчинів M і L в точці максимуму ізомолярної кривої. З врахуванням цього склад ізомолярної серії на діаграмі можна представити через V реагуючих речовин (рис. 8).

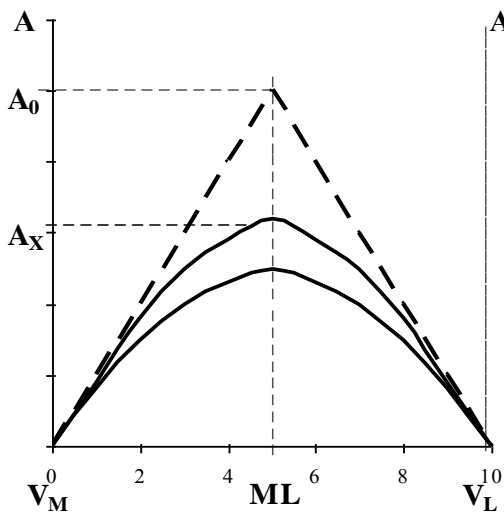


Рис. 8. Залежність оптичної густини від співвідношення об'ємів компонентів ізомолярної серії при зміні концентрацій реагуючих речовин

Якщо максимум поглинання на ізомолярній кривій нечіткий, то його положення визначають екстраполяційним прийомом: через початкові точки обох областей кривої проводять прямі лінії, продовжуючи їх до взаємного перетинання.

Екстраполяційна точка перетинання прямих відповідає екстремальній точці на ізомолярній кривій.

У загальному випадку, коли при обраній довжині хвилі, світло поглинають поряд з комплексом M_mL_n і вихідні компоненти M і L, будують графічну залежність між відхиленням оптичної густини від адитивності $\Delta A = A_{ML} - A_M - A_L$, де A_{ML} – сумарна оптична густина усіх компонентів розчину; A_M і A_L – оптична густина розчинів

компонентів М и L при концентраціях, рівних концентраціям у досліджуваній ізомолярній суміші.

Для одержання надійних результатів рекомендується готувати декілька ізомолярних серій з різними сумарними концентраціями і вимірювати світлопоглинання при різних довжинах хвиль. Якщо на графіку $A = f(C_L/(C_M+C_L))$ положення максимумів збігаються для різних концентрацій аналізованих ізомолярних серій, то це свідчить про сталість складу комплексної сполуки і про утворення одного комплексу (рис. 8). При утворенні ряду комплексів внаслідок того, що в розведених розчинах утворюється комплекс ML, а при збільшенні концентрації можуть утворитися ML_n на діаграмі спостерігається зміщення положення максимуму в залежності від концентрації ($C_M + C_L$). Положення максимуму на ізомолярній кривій залежить тільки від складу комплексу. Досліди проводять при дотриманні необхідних запобіжних заходів і отримані результати піддають наступному статистичному контролю.

Склад сполуки можна вважати встановленим у наступних випадках:

а) знайдені стехіометричні співвідношення майже точно задовольняють цілочисленим коефіцієнтам;

б) ці співвідношення підтверджуються властивостями очікуваної сполуки;

в) наступні визначення константи рівноваги підтверджують утворення передбачуваного продукту реакції.

Якщо в розчині утворюється один моноядерний комплекс, то $[ML_n] = C_M$. В точці A_x за рахунок дисоціації комплексу концентрація

$[ML_n]$ зменшується в A_X/A_0 раз (рис. 8): $[ML_n] = C_M \cdot A_X/A_0$.

$$[\dot{I}] = \tilde{N}_i - [\dot{I} L_n] = C_M - C_M \frac{A_X}{A_0} = C_M \frac{A_0 - A_X}{A_0}$$

$$[L] = C_L - n[ML_n] = C_L - nC_M \frac{A_X}{A_0} = \frac{C_L A_0 - nC_M A_X}{A_0}$$

Підставляючи $[M]$, $[L]$, $[ML_n]$ в рівняння для константи дисоціації (константи нестійкості), отримують рівняння для розрахунку K_D комплексу по даним метода ізомолярних серій:

$$\hat{E}_A = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]} = \frac{(A_0 - A_X)(C_L A_0 - nC_M A_X)^n}{A_0 A_X^n}$$

Метод використовується в разі утворення в розчині комплексу одного складу. Даний метод не можна використовувати, коли значення $n/m > 3$, бо при молярних співвідношеннях 4:1 або 6:1 максимум світлопоглинання буде знаходитись при $n/m = 0,8$ або 0,857 відповідно. Ці значення дуже близькі і вимірювання може привести до помилок.

2.3.2. Метод молярних відношень або метод насичення (серія розчинів з перемінною концентрацією одного з компонентів)

Кількість адденда, необхідну для повного зв'язування іонів металу в комплексну сполуку, визначають експериментально по максимальному виходу продукту реакції, тобто по максимальному світлопоглинанню. Серію розчинів з перемінною концентрацією координуваних лігандів готують за таким способом. У ряд вимірювальних колб вносять однакові кількості розчину електроліту, що містить центральний іон (найкраще застосовувати нітрати чи

перхлорати металів, тому що ці солі добре дисоціюють). Потім додають різні кількості розчину, що містить аденд. Зміст останнього повинен складати, наприклад, 0,25; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 10; 20 моль і т. д. до можливо більшого надлишку на 1 моль центрального атома. Потім усі розчини розбавляють до однакового обсягу. Концентрація водневих іонів повинна бути однаковою у всій серії дослідів (оптимальне значення рН встановлюють на рН-метрі).

Оптичну густину вимірюють при λ_{\max} . Концентрацію розчину і товщину шару вибирають таким чином, щоб значення оптичної густини знаходилися в межах 0,1—1,0.

Крива оптичної густини серії розчинів у залежності від концентрації координованих іонів має характерний вид, що дозволяє зробити ряд висновків про властивості системи. У випадку, якщо забарвлений не тільки комплекс, але й один з вихідних компонентів, складають відповідно криву не для значень оптичної густини, а для «різниць», тобто для відхилень від адитивності ($\Delta A = f(C_L)$).

Найчастіше зустрічаються 3 види кривих: 1) підйом значень оптичної густини під визначеним кутом, потім перелом кривої, після якого йде горизонтальна ділянка, тобто далі оптична густина не змінюється; 2) підйом по опуклій нагору кривій; 3) кілька зламів на кривій.

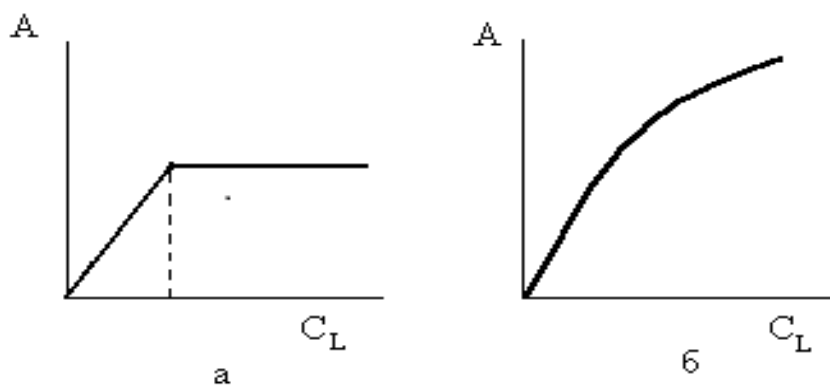


Рис. 9. Зміна оптичної щільності при утворенні міцних комплексів (а), мало міцних комплексів (б)

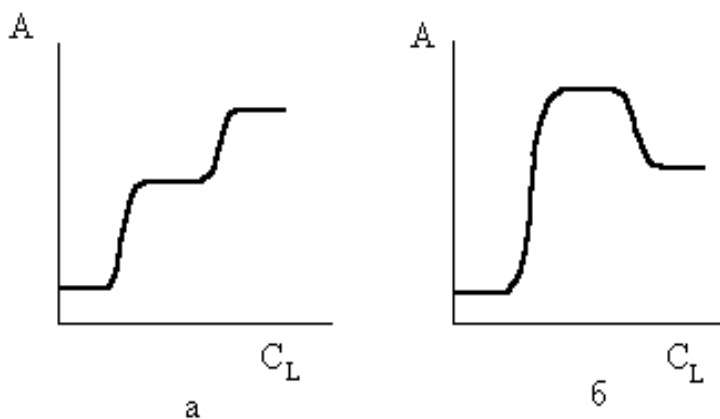


Рис. 10. Зміна оптичної густини при східчастому комплексоутворенні (а), при східчастому комплексоутворенні для випадку, коли другий комплекс слабо забарвлений (б)

Перший тип кривої (рис. 9а) має місце у випадку утворення стійких комплексів. При недостатній (проти еквівалентного) кількості доданого координованого іона оптична густина росте при збільшенні концентрації останнього. Після повного зв'язування центрального іона оптична густина залишається постійною. У цих випадках доцільно повторити виміри, змінивши в кілька разів концентрацію обох реагуючих компонентів; товщину шару при цьому зручно змінити у зворотному напрямку так, щоб абсолютні значення оптичної густини залишалися такими ж або в межах того ж

порядку величини. Якщо при інших концентраціях злам кривої спостерігається при тому ж значенні молярних відносин реагуючих речовин, це є досить надійним доказом малої дисоціації (високої стійкості) комплексу. У таких випадках для визначення складу комплексу немає необхідності прибїгати до спеціальних методів визначення складу. Очевидно, для стійких комплексів перехід до горизонтальної ділянки кривої спостерігається при молярному співвідношенні $M : L$, що відповідає складу комплексу.

Для обчислення константи нестійкості комплексу, навпаки, придатний тільки інтервал значень концентрацій, при якому ще спостерігається підйом кривої оптичної густини. Концентрація незв'язаного в комплекс центрального іона обчислюється з різниці між загальною його концентрацією і частиною, зв'язаною в комплекс. Таке обчислення може бути надійним тільки в тих дослідах, де ще залишається помітна кількість незв'язаних у комплекс іонів металу.

Якщо реактив, що містить координуємий іон, поглинає світло в цій же області спектра, тоді оптична густина продовжує рівномірно зростати і після зламу кривої, однак, відхилення від адитивності залишається в цьому випадку постійним. В усіх випадках необхідно повторити виміри з новою серією, де буде збільшена кількість дослідів, що відповідають крапкам поблизу перелому кривої. Другий тип кривої (рис. 9б) з уповільненим підйомом, що не має постійного нахилу, і з відсутністю ясного переходу до горизонтальної ділянки характерний для помітної дисоціації чи розкладу комплексу. Іноді горизонтальна ділянка спостерігається тільки при дуже великому надлишку адденда.

Хід кривої, подібний зображеному на рис. 9б, спостерігається також у тих випадках, коли в системі утвориться декілька малостійких комплексних сполук, близьких по складу і по оптичним властивостям. При подібному ході залежності визначення складу прямим шляхом неможливо. У цих випадках склад комплексу можна визначити методом ізомолярних серій, однак, необхідно мати на увазі, що результат може залежати від абсолютних значень загальних концентрацій, внаслідок утворення декількох різних комплексних сполук. Визначення константи нестійкості звичайно не викликає труднощів.

Третій тип кривої залежності оптичної густини від концентрації адденда (рис. 10) характеризується декількома перегинами кривої. Така залежність спостерігається звичайно при утворенні декількох більш-менш стійких комплексних сполук, що мають різні оптичні властивості. Горизонтальна ділянка на початку діаграми (рис. 10) може мати місце з різних причин. Іноді це обумовлено тим, що при малих концентраціях адденда чи при малих рН розчину комплекс не утворюється. В інших випадках це обумовлено утворенням комплексу, що не поглинає світла в даній ділянці спектра. Ці два зовсім різних по своїй природі випадки досить важко відрізнити за видом кривої, тому необхідно більш докладне дослідження.

2.3.3. Використання ізомолярної діаграми та кривої насичення

Молярні коефіцієнти світлопоглинання $\varepsilon_{\hat{E}}$ і константи стійкості комплексів $\beta_{\hat{E}}$ можна розрахувати по даним ізомолярної кривої чи кривої насичення.

А. Константа стійкості простого комплексу MR для будь-яких двох точок ізомолярної кривої визначається виразом:

$$\beta_K = \frac{C'_K}{(C'_R - C'_K)(C'_M - C'_K)} = \frac{C''_K}{(C''_R - C''_K)(C''_M - C''_K)}$$

де C'_M , C'_R та C''_M , C''_R – початкові концентрації компонентів M та R в двох точках; C'_K та C''_K – рівноважні концентрації комплексу.

Якщо при вибраній довжині хвилі поглинає лише комплекс MR, то при

$l = 1$ см отримаємо:

$$\frac{\dot{A}' / \varepsilon_{\hat{E}}}{\left[\tilde{N}(1-x') - \frac{A'}{\varepsilon_K} \right] \left(Cx'' - \frac{A'}{\varepsilon_K} \right)} = \frac{A'' / \varepsilon_K}{\left[C(1-x'') - \frac{A''}{\varepsilon_K} \right] \left(Cx'' - \frac{A''}{\varepsilon_K} \right)}$$

де $x' = \frac{C'_M}{\tilde{N}}$; $C = C_M + C_R$ – сумарна концентрація компонентів в ізомолярній серії.

Вирішуємо рівняння $n = \frac{V_R}{V_M}$ відносно невідомої величини $\varepsilon_{\hat{E}}$:

$$\varepsilon_{\hat{E}} = \frac{1}{\tilde{N}} \sqrt{\frac{\dot{A}' \cdot (\dot{A}'')^2 - \dot{A}'' (A')^2}{A'' \cdot [x' - (x')^2] + A' [(x'')^2 - x'']}}$$

Розрахувавши величину ε_K , визначають концентрацію комплексу C_K для будь-якого ізомолярного розчину і по рівнянню знаходять величину β_K .

Б. Якщо склад комплексу M_mR_n і гранична величина оптичної густини можуть бути визначені безпосередньо із кривої насичення, по цим даним розраховують і величини ε_K та β_K :

На основі отриманих даних розраховують величину β_K :

$$\beta_K = \frac{C_K}{(C_M - mC_K)^m (C_R - nC_K)^n}$$

В. Бабко показав, що для систем с маломіцним одноядерним комплексом MR_n наближені величини ε_K та β_K можна розрахувати по даним виміру оптичних густин двох розчинів при однакової концентрації комплексоутворювача М.

Зіставляючи дані двох розчинів з однаковою концентрацією C_M і вважаючи при цьому, що $A = \varepsilon_{\tilde{E}} N_{\tilde{E}} l$, отримуємо вирази для розрахунку величин ε_K та:

$$\varepsilon_K = \frac{1}{l} \left[\frac{A'' [(C_R'')^n \cdot (C_R')^n]}{C_M \left[(C_R'')^n - \frac{A''}{A' (C_R')^n} \right]} \right]$$

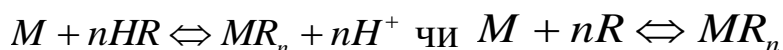
$$\tilde{N}_{\tilde{E}}' = \frac{A' C_M \left[(C_R'')^n - \frac{A''}{A'} (C_R')^n \right]}{\varepsilon_K l \frac{A''}{A'} [(C_R'')^n - (C_R')^n]}$$

де \tilde{N}_i' \tilde{N}_i'' \tilde{N}_R' \tilde{N}_R'' – вихідні концентрації компонентів М та R в двох точках, $\tilde{N}_{\tilde{E}}'$ – рівноважна концентрація комплексу. Розрахувавши C_K' , по рівнянню розраховують значення константи стійкості комплексу β_K . Цей спосіб розрахунку можна застосовувати, коли в системі поглинають не лише комплекс MR_n , але й вихідні компоненти М та R. В цьому випадку замість A' , A'' та ε_K використовують відповідні їм

значення різниці оптичних густин $\Delta A'$, $\Delta A''$ та молярних коефіцієнтів світлопоглинання $\Delta \varepsilon = \varepsilon_K - \varepsilon_M - n\varepsilon_R$.

Метод Комаря

Цей універсальний метод точного визначення молярних коефіцієнтів світлопоглинання і констант рівноваги реакції комплексоутворення заснований на рішенні рівняння з двома невідомими для двох чи більше дослідів. Метод передбачає знання типу реакції чи складу комплексу, встановлених невідомим шляхом. Застосовується для визначення реакцій типу:



Аналітичний варіант методу. Готуються ряд розчинів з постійною концентрацією іонів водню C_H та стехіометричним відношенням реагуючих компонентів $C_{HR}/C_M=n$. Потім вимірюють оптичні густини отриманих розчинів при обраній довжині хвилі λ . Застосовуючи закон діючих мас до приведених вище реакцій комплексоутворення, знаходять вираз констант рівноваги K_P :

$$K_P = \frac{C_H^n C_K}{(C_M - C_K)^{n+1} n^n}$$

Оптична густина розчину, коли при обраній довжині хвилі λ поглинає лише комплекс та один із реагуючих компонентів, наприклад, реактив HR, буде виражатися рівнянням:

$$A = n(C_M - C_K)\varepsilon_R l + \varepsilon_K C_K l$$

Вважаючи, що $\frac{C_i}{C_j} = b$ та $\left(\frac{A_i - n\varepsilon_R l C_i}{A_j - n\varepsilon_R l C_j} \right)^{\frac{1}{n+1}} = B$,

отримаємо формулу для розрахунку молярного коефіцієнту світлопоглинання комплексу:

$$\varepsilon_K = \frac{1}{l} \left(\frac{A_i}{C_i} + B \frac{A_i - bA_j}{C_i(b-B)} \right)$$

Якщо вдається так вибрати довжину хвилі λ , що крім комплексу не поглинає ні один з реагуючих компонентів, то вираз для B спрощується і приймає вигляд: $B = \left(\frac{A_i}{A_j} \right)^{\frac{1}{n+1}}$.

Вимірювання оптичних густин для i -го та j -го значень концентрацій потрібно проводити в строго однакових умовах (рН розчину, довжина хвилі, товщина шару, температура, іонна сила). Таким чином, із даних будь-якої пари розчинів визначається значення $\varepsilon_{\hat{E}}$, а потім і величина константи рівноваги K_p . Концентрація комплексу C_K розраховується по розрахунковій величині $\varepsilon_{\hat{E}}$:

$$C_K = \frac{A}{\varepsilon_K l}$$

Однак, при розрахунку величин ε_K та K_p може відбутися «втрата точності при відніманні», особливо у випадку дуже міцних комплексів. Для запобігання «втрати точності» використовують різні відношення $C_i/C_j=b$, розбавляють розчин (в межах збереження ε_K) чи зменшують вихід комплексу зниженням рН середовища, коли реактив є слабкою кислотою. Якщо визначаються характеристики маломіцних комплексів, то відразу можна отримати задовільні результати.

Обмежено-логіфімічний метод Бенга-Френча

Метод застосовується для визначення складу малостійких моноядерних комплексних сполук. Він заснований на встановленні логарифмічної залежності оптичної густини розчину від концентрації одного з компонентів (рис. 8).

Застосовуючи закон діючих мас до найпростішої реакції комплексоутворення $M_m + R_n \Leftrightarrow M_mR_n$, знаходять логарифмічну залежність між концентрацією комплексу MR_n і перемінною концентрацією одного з компонентів, наприклад, C_R :

$$\lg \beta_{\kappa} = \lg \frac{[MR_n]}{[M][R]^n} ; \quad n \lg[R] = \lg[MR_n] - \lg \beta_{\kappa}[M]$$

де β_{κ} – константа стійкості комплексу.

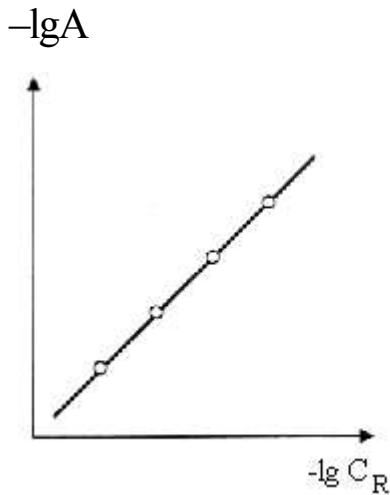


Рис. 11. Логарифмічна залежність оптичної густини розчину від концентрації реагенту (ліганду)

Якщо концентрація $C_M = \text{const} > C_R$, ця залежність виражається прямою лінією, кутовий коефіцієнт якої дорівнює шуканому стехіометричному коефіцієнту n . Якщо оптична густина розчину пропорційна концентрації комплексу, що утворюється, то

стехіометричний коефіцієнт n знаходять по нахилу прямої логарифмічної залежності величини оптичної густини від перемінної концентрації одного з реагуючих компонентів. Для цього змішують розчини реагуючих компонентів таким чином, щоб початкова концентрація першого компонента C_M була постійною, а концентрація другого C_R беззупинно зростала; загальний обсяг суміші при цьому повинен залишатися незмінним. Потім, виміривши оптичну густину приготованих розчинів, будують графік логарифмічної залежності оптичної густини від концентрації компонента R (див. рис. 1): $-\lg A = f(-\lg C_R)$.

У першому наближенні кутовий коефіцієнт цієї прямої $\operatorname{tg} \alpha$ приймається чисельно рівним стехіометричному відношенню реагуючих речовин n . Цей прийом, що не враховує концентрацію реагуючих компонентів у всіх дослідках та значно перевершує концентрацію комплексу, що утворюється C_K , тобто $C_R \gg nC_K$ і $C_M \gg C_K$. Досліджуючи застосування методу обмеженого логарифмування, В. Н. Толмачьов рекомендує наступні найбільш сприятливі умови, при яких нахил прямої $\operatorname{tg} \alpha$ буде близький до істинного значення n :

- мала величина константи утворення комплексної сполуки;
- абсолютне значення постійної початкової концентрації компонента M повинне бути невеликим – тим менше, чим більше значення константи стійкості комплексу β_K ;
- перемінна концентрація реагенту R повинна бути в незначному надлишку порівняно з концентрацією компонента M .

Якщо при реакції відбувається виділення іонів водню, то з метою зниження виходу комплексу аналіз необхідно проводити при низьких значеннях pH розчину.

Метод Адамовича

Цей метод заснований на використанні кривої насичення і використовується для аналізу достатньо міцних комплексів. Сутність методу полягає у вираженні кривої насичення відповідним апроксимуючим рівнянням, рішення якого дозволяє визначити склад, міцність і молярний коефіцієнт світлопоглинання комплексної сполуки.

Рекомендується наступний порядок роботи:

1. Готують серію розчинів, в яких концентрація одного з компонентів, наприклад, C_R залишається незмінною, а концентрація другого компонента C_M збільшується від досліду до досліду. Потім, вимірявши оптичну густину приготованих розчинів чи відхилення її від адитивності ΔD , будують криву насичення в координатах $\Delta D - C_M/C_R$. Досліди проводять при постійному значенні рН розчину, що забезпечує максимальний перехід компонента М в комплексну сполуку MR_n .
2. Отриману криву насичення виражають рівнянням гіперболи другого порядку, що проходить через початок координат:

$$ay^2 - 2(b+x)y + 2cx = 0$$

де $y = D(\Delta D)$; $x = C_M$.

Способом найменших квадратів розраховують параметри a , b та c рівняння гіперболи:

$$a \sum y^4 - 2b \sum y^3 + 2c \sum xy^2 - 2 \sum xy^3 = 0$$

$$a \sum y^3 - 2b \sum y^2 + 2c \sum xy - 2 \sum xy^2 = 0$$

$$a \sum xy^2 - 2b \sum xy + 2c \sum x^2 - 2 \sum x^2y = 0$$

Знайшовши параметри гіперболи, розраховують для всіх значень $x = C_M$ величини $y = D(\Delta D)$ та зіставляють розраховані величини з дослідними. Якщо розбіжність між ними укладається в межі точності прибору, то форму дослідної кривої насичення можна описати рівнянням гіперболи.

3. Використання параметрів рівняння гіперболи для характеристики комплексу.

А. Якщо величина A чи ΔA лінійно зв'язана з концентрацією утвореного комплексу MR_n , то параметр b рівняння гіперболи можна використати для визначення стехіометричного коефіцієнту n в комплексі MR_n . При достатньо високій міцності комплексу величина майже рівна концентрації реактиву R , стехіометрично зв'язана з постійною концентрацією компонента M . Тому:

$$n = \frac{C_M}{C_R} = \frac{C_M}{b}$$

Критерієм законності застосування цього прийому являється нерівність:

$$\frac{K}{C_R^n} \leq 0,02$$

де K – константа нестійкості комплексу.

Якщо вона не виконується, то параметр b не можна використовувати для визначення складу комплексу.

4. Визначення константи нестійкості комплексу. Для кожного досліді серії знаходять рівноважну концентрацію утвореного комплексу:

$$C_K = \frac{\Delta D}{l(\varepsilon_K - \varepsilon_M - n\varepsilon_R)}$$

Потім для кожного дослідження підраховують величину константи нестійкості:

$$K = \frac{(C_M - C_K)(C_R - nC_K)^n}{C_K}$$

Стабільність величини K підтверджує правильність визначення стехіометричного коефіцієнта n . Метод застосовується для дослідження, головним чином, моноядерних комплексних сполук. В випадку утворення пофарбованого комплексу його можна використати також в умовах полімеризації безбарвного компонента M . Однак, область використання цього методу обмежена системами, де утворюються достатньо міцні комплекси (зі ступеням зв'язування не менше 98 %) і відсутністю ступінчатого комплексоутворення.

Метод перетину кривих

Метод використовується для визначення складу та міцності моноядерних комплексних сполук, коли є можливість визначення рівноважної концентрації утвореного комплексу MR_n .

Готують декілька розчинів компонента M з різноманітним вмістом реактиву R (C_{R_1} ; C_{R_2} і т. д.) і визначають рівноважну концентрацію комплексу MR_n .

Потім, задаючись різноманітною величиною $n = 1, 2, 3$, розраховують значення констант стійкості комплексу для будь-яких двох розчинів:

$$\beta_K = \frac{C_K}{(C_M - C_K)(C_R - nC_K)^n}$$

По отриманим даним будують графік залежності $\lg \beta_K$ від n для двох розчинів (рис. 12). Якщо склад комплексу в двох розчинах один

і той самий, криві перетинаються в деякій точці, проекція якої на вісь абсцис покаже істинне значення стехіометричного коефіцієнту n , а на вісь ординат – величину $\lg \beta_K$ даного комплексу. Однак, при невеликій різниці рівноважних концентрацій комплексу в приготованих розчинах криві перетинаються під дуже гострим кутом і визначення величин n та β_K стає ненадійним. В цьому випадку для підвищення точності визначення будують графік залежності

$\lg \beta'_K$ та $\lg \beta'_K / \beta''_K$ від n (де β'_K та β''_K – розрахункові константи стійкості комплексу для першого та другого розчинів), задаючись різноманітною величиною n (рис. 13). Крива залежності $\lg \beta'_K / \beta''_K = f(n)$ (крива 2) перетинає вісь абсцис в точці, яка відповідає шуканому значенню стехіометричного коефіцієнта n . Відстань по вертикалі від цієї точки до кривої $\lg \beta'_K = f(n)$ (крива 1) рівна величині $\lg \beta_K$ досліджуваної комплексної сполуки.

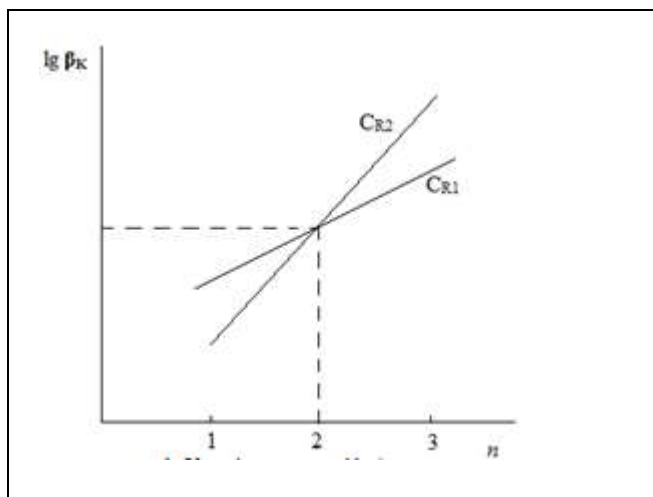


Рис.12. Криві залежності $\lg \beta_K$ від n , розраховані при $n = 1, 2, 3$ та $C_M = \text{const}$

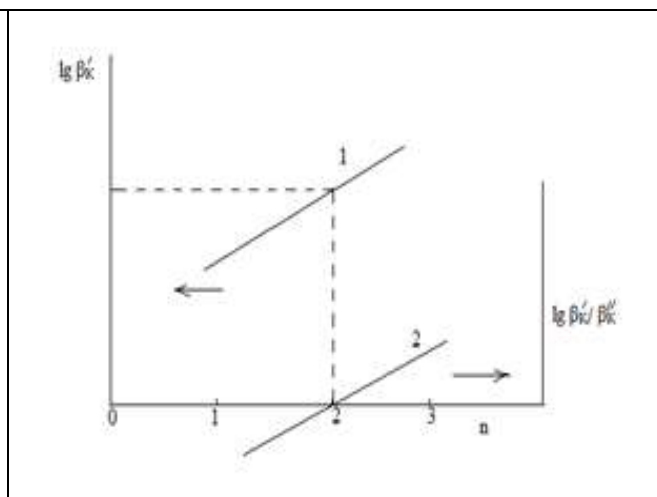


Рис.13. Криві залежності $\lg \beta'_K$ та $\lg \beta'_K / \beta''_K$ від n , розраховані при $n = 1, 2, 3$ та $C_M = \text{const}$

Метод перетину кривих дає надійні результати, якщо склад комплексу в досліджуваних розчинах залишається постійним. Цей

метод, мабуть, можна використати і при ступінчатому комплексоутворенні, коли в дослідних розчинах домінує комплекс однакового складу.

Спосіб Клотца

Спосіб застосовується для визначення величин ε_K та β_K помірно міцних комплексів в умовах, коли поглинають всі компоненти системи.

Константа стійкості комплексу:

$$\beta_K = \frac{C_K}{(C_M - mC_K)^m (C_R - nC_K)^n} = \frac{\kappa C_R}{(C_M - m\kappa C_R)^m (C_R - n\kappa C_R)^n} = \frac{\kappa}{(C_M - m\kappa C_R)^m (1 - n\kappa)^n C_R^{n-1}}$$

Величина ε_K визначається із експериментальних даних при $C_R = const$ в умовах великого

надлишку $C_M (C_M \gg C_R)$:

$$\varepsilon_K = \frac{D_{CM} - m\varepsilon_M C_M}{C_R l}$$

Якщо при вибраній довжині хвилі $\varepsilon_M = 0$, то $\varepsilon_M = \frac{D_{CM}}{C_R l}$

Для визначення величини ε_K готують серію розчинів з постійною концентрацією реактиву R та змінною концентрацією компонента M в умовах, близьких до насичення ($C_M \gg C_R$); вимірюють оптичні густини отриманих розчинів та будують графік залежності

$$D(\Delta D) = f\left(\frac{1}{C_M}\right)$$

(рис. 14). Екстраполяцією прямолінійної ділянки кривої до перетину з віссю ординат отримують шукане значення D (або ΔD), із якого розраховують величину ε_K (або $\Delta\varepsilon$). Визначив ε_K , розраховують величину κ , а потім β_K .

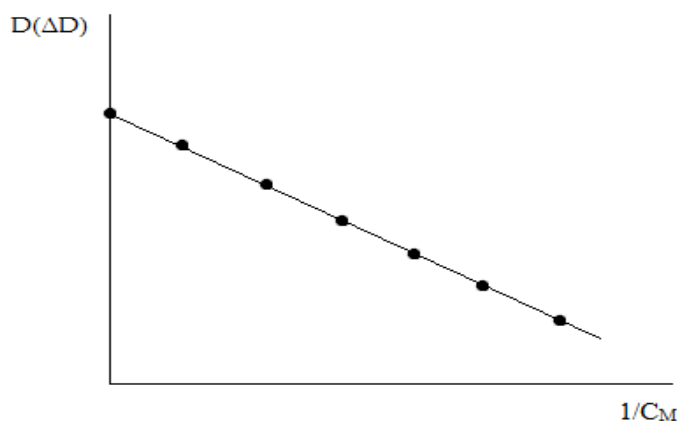


Рис.14. Визначення величини опричної густини екстраполяцією при бескінечно великій концентрації не поглинутого іону М

2.3.4. Метод розбавлення (метод Бабко)

Метод застосовується для визначення констант стійкості помірно стійких комплексів.

Готують розчин зі стехіометричним співвідношенням концентрацій компонентів М та R і розводять його розчинником в p раз. При цьому ступінь дисоціації комплексу збільшується та визначається виразом:

$$\alpha = \frac{\Delta}{\sqrt{p} - 1}$$

де Δ – відхилення від основного закону світлопоглинання за рахунок дисоціації комплексу:

$$\Delta = \frac{D - pD_p}{D}$$

тут D та D_p – оптичні густини вихідного та розбавленого розчинів.

Якщо утвориться простий комплекс типу MR, то величина β_K буде рівна :

$$\beta_K = \frac{1 - \alpha}{\alpha^2 C_M}$$

Метод можна застосовувати для оцінки констант стійкості маломіцних комплексів, утворених при значному надлишку реактиву. В цьому випадку потрібно розбавляти розчин, що містить γ -кратний надлишок реактиву R. При розбавленні вихідного розчину в p раз

$$\alpha_p = \alpha_r \text{ та } \Delta = \alpha(p - 1)$$

де α_p – ступінь дисоціації комплексу в розбавленому розчині.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4

Визначення складу та стійкості комплексів методом ізомолярних серій (метод Остромисленського-Жоба)

Мета: визначити склад та константу стійкості комплексу, використовуючи метод ізомолярних серій.

Реактиви та обладнання: мірні колби (100 мл, 25 мл), мірні піпетки (10мл, 5 мл), спектрофотометр, розчини металу та ліганду.

Студенти самостійно описують методику науково-дослідної роботи з вивчення комплексоутворення для відповідної системи M-L за планом:

1. Приготування розчинів солі металу та органічного реагенту з відповідними розрахунками наважок (молярні концентрації металу C_M та органічного реагенту C_L однакові $C_{M(вих.)} = C_{L(вих.)} \approx (1 \div 3) \cdot 10^{-3}$). Доводять рН розчинів до оптимального значення.
2. Ізомолярну серію розчинів готують змішуванням попередньо приготованих розчинів C_M та C_L з незмінним сумарним об'ємом. Тобто готують суміші M : L, де їх об'єми (V) співвідносяться як

1:9; 2:8; 3:7; 4:6; 5:5; 6:4; 7:3; 8:2; 9:1. При цьому контролюють рН розчинів.

3. Через деякий (оптимальний) час вимірюють оптичну густину (А) розчинів при відповідних довжинах хвиль відносно розчину порівняння, який пройшов через весь хід аналізу (якщо вихідні розчини не мають забарвлення, в якості розчину порівняння можна використати дистильовану воду).

4. Розраховують концентрації М та L.

$$C_M = V_M \cdot C_{M(\text{вих.})} / 10 \qquad C_L = V_L \cdot C_{L(\text{вих.})} / 10$$

Результати записують в таблицю: Данні ізомолярної серії розчинів в системі М-L

V_M	V_L	C_M	C_L	$C_M : C_L$	A
-------	-------	-------	-------	-------------	---

5. Будують криву залежності оптичної густини від складу ізомолярної серії (рис. 8). *Якщо утворюється декілька комплексів, то вимірюють оптичну густину при декількох довжинах хвиль.*
6. За графіком знаходять максимум світлопоглинання A_x , та визначають склад комплексу, виходячі з того, що максимум оптичної густини відповідає максимальній концентрації комплексу і відповідно стехіометричному співвідношенню М та L. ($n = C_L / C_M = V_L / V_M$).
7. Константу стійкості комплексу розраховують за методом Остромисленського-Жоба. Для цього за графіком (див. рис. 8) визначають A_0 та розраховують константу стійкості за формулою:

$$\beta = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n} = \frac{A_0 \cdot A_x^n}{(A_0 - A_x) \cdot (C_L \cdot A_0 - C_M \cdot A_x)^n}$$

де C_M та C_L – концентрації реагентів в точці максимуму ізомолярної серії;

n – координаційне число;

A_x – практична оптична густина комплексу з врахуванням дисоціації;

A_0 – оптична густина комплексу без врахування дисоціації.

Завдання: Зробіть висновки про склад та стійкість комплексної сполуки.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5

Визначення складу та стійкості комплексів методом насичення

Мета: визначити склад та константу стійкості комплексу, використовуючи метод насичення (метод молярних відношень).

Студенти самостійно описують методику науково-дослідної роботи по вивченню комплексоутворення для відповідної системи М-Л за планом:

1. При спектрофотометричних дослідженнях найчастіше вивчають серії розчинів з постійною концентрацією металу-комплексоутворювача ($C_M = \text{const}$) і змінною концентрацією ліганду (метод молярних відношень). Для цього готують серію розчинів об'ємом 25 мл, де концентрація солі металу постійна $1 \cdot 10^{-4} \text{M}$, а концентрація ліганду змінюється від $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ так, щоб $C_M : C_L = 1:0,1; 1:0,25; 1:0,5; 1:1; 1:2; 1:3; 1:4; 1:5; 1:6; 1:10$.

Доводять рН розчинів до оптимального значення, та доводять загальний об'єм в мірних колбах.

2. Через деякий (оптимальний) час вимірюють оптичну густину (А) розчинів при відповідних довжинах хвиль (λ_{\max}) відносно розчину порівняння, який пройшов через весь хід аналізу (якщо вихідні розчини не мають забарвлення, в якості розчину порівняння можна використати дистильовану воду).

3. Розраховують концентрації М та L.

$$C_M = V_M \cdot C_{M(\text{вих.})} / V_{\text{колб}} \qquad C_L = V_L \cdot C_{L(\text{вих.})} / V_{\text{колб}}$$

Результати записують в таблицю: Дані ізомолярної серії розчинів в системі М-L

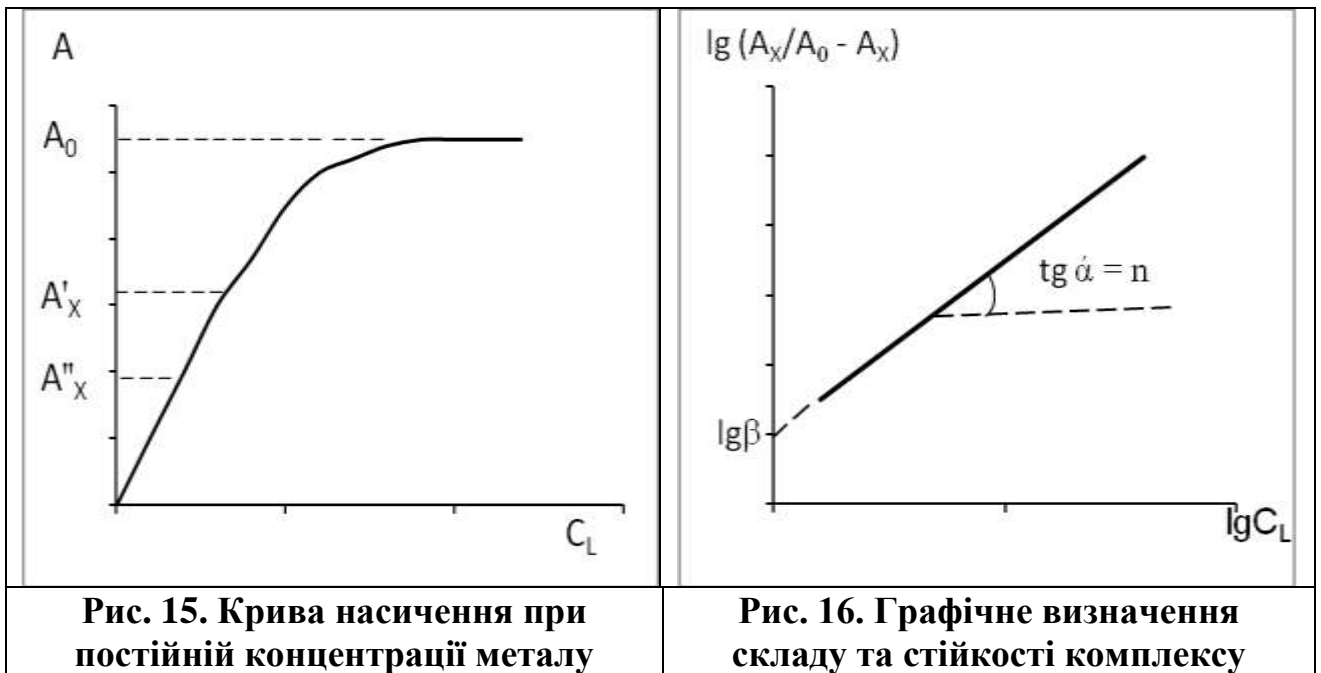
V_M	V_L	C_M	C_L	C_L / C_M	A
-------	-------	-------	-------	-------------	---

4. Будують діаграму $A = f(C_L)$, яка називається крива насичення по ліганду. Відношення C_L / C_M , що відповідає перетину двох ліній на кривій насичення, може вказувати на склад комплексу. Щоб переконатися в цьому, слід дослідити декілька серій розчинів, що різняться концентрацією солі металу. Якщо при цьому точка перетину не змінює свого положення, то можна робити висновок про склад комплексу. Записують значення A_0 – значення оптичної густини, при якому досягається повне зв'язування металу в комплекс.

5. Якщо на кривій $A = f(C_L)$ досягається горизонтальна ділянка, а в розчині утворюється один комплекс, то наближене значення константи стійкості можна одержати, допустивши, що при $A = 0,5A_0$ половина металу зв'язана в комплекс. Тоді $[M] = [ML_n]$

$$\beta = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n} = \frac{1}{[L]^n}$$

Таким чином, знаючи n і рівноважну концентрацію ліганду, яка визначається за графіком при $A_x = 0,5A_0$, можна розрахувати наближене значення константи стійкості комплексу.



Концентрація утвореного комплексу кожній точці кривої дорівнює

$$[ML_n] = \frac{C_M \cdot A_x}{A_0}$$

C_M – загальна концентрація металу. Рівноважну концентрацію металу можна знайти зі співвідношення:

$$[M] = C_M - [ML_n] = C_M - \frac{C_M \cdot A_x}{A_0} = C_M \cdot \frac{(A_0 - A_x)}{A_0}$$

$$\beta = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n} = \frac{A_x}{(A_0 - A_x)[L]^n}$$

$$\lg \frac{A_x}{(A_0 - A_x)} = n \lg[L] + \lg \beta$$

Завдання: Зробіть висновки про склад та стійкість комплексної сполуки.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6

Визначення молярного коефіцієнта світлопоглинання способом

Клотца

Мета: визначити молярний коефіцієнт світлопоглинання одержаного комплексу.

Студенти самостійно описують методику науково-дослідної роботи по знаходженню ϵ_{ML} для відповідної системи М-Л за планом:

1. Готують розчини солі металу з концентрацією $C_M \sim 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л та розчин ліганду $C_L \sim 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
2. В мірні колби на 25 мл наливають по 2 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину ліганду, контролюють рН розчину та додають 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину солі металу. Об'єм доводимо до мітки водою з необхідним значенням рН.
3. Через деякий (оптимальний) час вимірюють оптичну густину (А) розчинів при відповідних довжинах хвиль (λ_{max}) відносно розчину порівняння, який пройшов через весь хід аналізу (якщо вихідні розчини не мають забарвлення, в якості розчину порівняння можна використати дистильовану воду).
4. Розраховують концентрації М та L.

$$C_M = V_M \cdot C_{M(\text{вих.})} / V_{\text{колб}}$$

$$C_L = V_L \cdot C_{L(\text{вих.})} / V_{\text{колб}}$$

Результати записують в таблицю: Данні ізомолярної серії розчинів в системі М-Л

V_M	V_L	C_M	C_L	C_L / C_M	A
-------	-------	-------	-------	-------------	-----

5. Будується діаграму $A = f(C_M)$, яка називається крива насичення по металу. (За прямолінійним відрізком знаходимо приблизне значення ϵ_{ML} по тангенсу кута нахилу прямої). На графіку в області поблизу насичення ($C_M \gg C_L$), $C_M \sim 1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, вибирають 5-6 точок, визначають для них оптичну густину A та C_M , розраховують величини $(1/C_M)$.

C_M , моль/л поблизу насичення	$1/C_M$, л/моль	A
-------------------------------------	------------------	-----

6. Будується графічну залежність $A = f(1/C_M)$ та екстаполяцією прямолінійної залежності до перетинання з віссю ординат (A) одержують значення $A_{заг.}$, як показано на рис. 14.
7. Розраховують ϵ_{ML} за формулою:

$\epsilon_{ML} = A_{заг.} / (C_L \cdot l)$, де C_L – постійна концентрація ліганду в розчинах серії; l – товщина кювети.

Завдання: Зробіть висновки про чутливість визначення солі металу з даним реагентом та розрахуйте межі визначення $C_{min} - C_{max}$.

2.4. Приклади розв'язання задач:

Визначення молярного коефіцієнта світлопоглинання ε_K та константи стійкості β_K комплексу.

Приклад 1

Розрахувати склад та константу стійкості комплексу Ni з ксиленовим оранжевим методом молярних відносин по наступним даним:

$C_R \cdot 10^5$, г-моль/л	0,12	0,16	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00	1,2	1,48	1,80
A	0,04	0,05	0,065	0,13	0,20	0,27	0,315	0,3	0,365	0,370

Постійна концентрація нікелю $1 \cdot 10^{-5}$ г-іон/л.

Роз'язання. Еквівалентна концентрація реактиву відповідає точці зламу кривої насичення, яка визначається як точка перетину прямолінійних ділянок двох гілок кривої насичення. Точка зламу кривої насичення розраховується рішенням системи рівнянь двох прямих відносно спільної точки:

$$\begin{cases} D = a + bC_R \\ D = d \end{cases}$$

звідки $\tilde{N}_R = \frac{d-a}{b}$. Дві точки, попередні прямолінійній ділянці $D = d$, відкидають, вважаючи, що вони не лежать ни на одній із прямих.

Середнє значення величини $d = \frac{1}{n} \sum_1^n D_{\text{пред.}} = 0,365$. Параметри a та b рівняння $D = a + bC_R$ розраховують по першим п'яти точкам методом найменших квадратів

$$a = \frac{\sum C_i^2 \sum C_i \sum C_i D_i}{n \sum C_i^2 - (\sum C_i)^2} = \frac{6 \cdot 10^{-11} \cdot 0,485 - 14,8 \cdot 10^{-6} \cdot 197,8 \cdot 10^{-8}}{5 \cdot 60 \cdot 10^{-12} - 218,5 \cdot 10^{-12}} = -2,45 \cdot 10^{-3}$$

$$b = \frac{n \sum C_i D_i - \sum C_i \sum D_i}{n \sum C_i^2 - (\sum C_i)^2} = \frac{5 \cdot 197,8 \cdot 10^{-8} - 14,8 \cdot 10^{-6} \cdot 0,485}{5 \cdot 60 \cdot 10^{-12} - 218,5 \cdot 10^{-12}} = 3,33 \cdot 10^4$$

$$C_R = \frac{d-a}{b} = \frac{0.365 + 0.002}{3.33 \cdot 10^4} = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ г-моль/л}$$

$$n = \frac{C_R}{C_{Ni}} = \frac{1.1 \cdot 10^{-5}}{1 \cdot 10^{-5}} = 1.1$$

Склад досліджуваної сполуки 1:1 (NiR).

Приклад 2

Розрахувати відношення стехіометричних коефіцієнтів, що характеризують склад комплексу M_mR_n , методом відношення нахилів по наступним даним:

	$2.2 \cdot 10^{-6}$	$4.3 \cdot 10^{-6}$	$6.5 \cdot 10^{-6}$	$8.6 \cdot 10^{-6}$
D_1	0.103	0.215	0.316	0.407
$C_R^{**}, \text{г} - \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$	$0.43 \cdot 10^{-5}$	$0.86 \cdot 10^{-5}$	$1.30 \cdot 10^{-5}$	$1.71 \cdot 10^{-5}$
D_2	0.091	0.196	0.296	0.388

*при $C_R = \text{const}$.

** при $C_M = \text{const}$.

Постійні концентрації компонентів M та R, умови приготування розчинів та вимірювання оптичних густин для двох серій дослідів однакові.

Розв'язання:

$$D_1 = \varepsilon l \frac{C_M}{m} = \text{tg} \alpha_1 C_M$$

$$D_2 = \varepsilon l \frac{C_R}{n} = \text{tg} \alpha_2 C_R$$

$$\frac{\text{tg} \alpha_1}{\text{tg} \alpha_2} = \frac{n}{m}$$

По приведеним даним методом найменших квадратів розрахувати кутові коефіцієнти ($\text{tg} \alpha$), що характеризують прямолінійну залежність D_1 від C_M та D_2 від C_R :

$$\text{tg} \alpha = \frac{n \sum C_i D_i - \sum C_i \sum D_i}{n \sum C_i^2 - (\sum C_i)^2}$$

$$\text{tg} \alpha_1 = \frac{4 \cdot 0.67 \cdot 10^{-5} - 2.16 \cdot 10^{-5} \cdot 1.04}{4 \cdot 1.39 \cdot 10^{-10} - 4.66 \cdot 10^{-10}} = 4.78 \cdot 10^4$$

$$\operatorname{tg}\alpha_2 \frac{4 \cdot 1.257 \cdot 10^{-5} - 4.30 \cdot 10^{-5} \cdot 0.971}{4 \cdot 1.39 \cdot 10^{-10} - 4.66 \cdot 10^{-10}} = 2.34 \cdot 10^4$$

$$\frac{n}{m} = \frac{\operatorname{tg}\alpha_1}{\operatorname{tg}\alpha_2} = \frac{4.78 \cdot 10^4}{2.34 \cdot 10^4} = 2.04$$

Отже, відношення компонентів M:R в складі комплексу дорівнює 1:2.

Приклад 3

Для визначення істинного значення молярного коефіцієнту світлопоглинання комплексу нікелю с ксиленовим оранжевим складу 1:1 використовують метод Клотца. Значення оптичних густин розчинів з постійною концентрацією реактиву $9,9 \cdot 10^{-6}$ г-мол/л, виміряні при $\lambda=584$ нм в кюветі с товщиною шару 1 см, змінювались в залежності від концентрації нікелю наступним чином:

C_{Ni} , г- іон/л	$9,9 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,37 \cdot 10^{-5}$	$1,79 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
A	0,320	0,330	0,335	0,340	0,345

Розрахувати по цим даним істинне значення молярного коефіцієнту світлопоглинання комплексу.

Розв'язання. Складають залежність величин A від $1/C_{Ni}$

A	0,320	0,330	0,335	0,340	0,345
$1/C_{Ni}$	$10.1 \cdot 10^4$	$9.1 \cdot 10^4$	$7.3 \cdot 10^4$	$5.6 \cdot 10^4$	$5.0 \cdot 10^4$

Екстраполяцією на безкінечно велику концентрацію нікелю ($1/C_{Ni} \approx 0$) знаходять значення оптичної густини ($A_{\text{екстр}}$), із якого і розраховують молярний коефіцієнт світлопоглинання.

При $C_{Ni} \gg C_R$ залежність $D = f(1/C_{Ni})$ виражає пряму лінію, яка відсікає на осі ординат відрізок, що чисельно дорівнює величині $D_{\text{екстр}}$. Для

його визначення вирішують рівняння $D = a + b/c_{Ni}$ і по методу найменших квадратів розраховують параметр

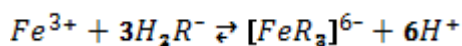
$$a = \frac{\sum (1/c_{Ni})^2 \sum D_i - \sum (1/c_{Ni}) \sum (D/c_{Ni})}{n \sum (1/c_{Ni})^2 - [\sum 1/c_{Ni}]^2} =$$

$$= \frac{2.94 \cdot 10^{10} \cdot 1.67 - 3.71 \cdot 10^5 \cdot 1.23 \cdot 10^5}{5 \cdot 2.94 \cdot 10^{10} - 13.76 \cdot 10^{10}} = 0.37$$

Потім розраховують величину ε_{NiR}

Приклад 4

Розрахувати методом Толмачова-Комаря молярний коефіцієнт світлопоглинання та константу стійкості сульфосаліцилатного комплексу заліза(III), що утворюється по реакції:



Залежність між концентрацією заліза та оптичною густиною розчинів, вимірююю при $\lambda=430$ нм в кюветі з товщиною шару 2 см, характеризується наступними даними:

c -мол/л	2,30	4,00	6,60	8,00	10,00	12,00	16,00
D	0,08	0,18	0,36	0,50	0,64	0,80	1,10

pH розчинів дорівнює 8,0; константи дисоціації сульфосаліцилової кислоти

$$K_2 = 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ та } K_3 = 1.8 \cdot 10^{-12}.$$

Розв'язання

$$K_P = \left(\frac{hl}{n}\right)^n \frac{1}{\varepsilon_K Q^{n+1}}; \beta_K = \frac{K_P}{K_3}$$

В даному прикладі $n=3$; $h = 1 \cdot 10^{-8}$ г-іон/л; $l = 2$ см; $K_D = K_2 K_3$.

По даним залежності величин $(c^l/D)_i (1/D^3/l)_i$, методом найменших квадратів розраховують значення та Q, по яким розраховують величини ε_K та β_K :

$$Q = \frac{n \sum \left(\frac{1}{D^{3/4}} \right)_i \left(\frac{Cl}{D} \right)_i - \sum \left(\frac{1}{D^{3/4}} \right)_i \sum \left(\frac{Cl}{D} \right)_i}{n \sum \left(\frac{1}{D^{3/4}} \right)_i^2 - \left[\sum \left(\frac{1}{D^{3/4}} \right)_i \right]^2} = \frac{7 \cdot 773.9 \cdot 10^{-5} - 17.55 \cdot 254.0 \cdot 10^{-5}}{7 \cdot 68.05 - 308.0} = 5.66 \cdot 10^{-5}$$

$$\varepsilon_K = \frac{1}{2.2 \cdot 10^{-4}} = 4.55 \cdot 10^3$$

$$K_P = \left(\frac{1 \cdot 10^{-8} \cdot 2}{3} \right)^3 \frac{1}{4.55 \cdot 10^3 (5.66 \cdot 10^{-5})^4} = 6.37 \cdot 10^{-12}$$

$$\beta_K = \frac{6.37 \cdot 10^{-12}}{(1.4 \cdot 10^{-3} \cdot 1.8 \cdot 10^{-12})^3} = 3.98 \cdot 10^{32}$$

Питання для самоконтролю

1. Як проходить дисоціація комплексної солі?

- А) по типу сильних електролітів;
- Б) по типу слабких електролітів;
- В) як по типу сильних, так і по типу слабких електролітів;
- Г) не дисоціює.

2. Координаційна формула комплексної сполуки кобальту(III) $3\text{NaNO}_2 \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_3$

- А) $\text{Na}[\text{Na}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_5]\text{NO}_2$
- Б) $\text{Na}_2[\text{NaCo}(\text{NO}_2)_4](\text{NO}_2)_2$;
- В) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$
- Г) $\text{Co}[\text{Na}_3(\text{NO}_2)](\text{NO}_2)_5$.

3. Чому дорівнює заряд комплексного іону в комплексній солі хлориді тетрааммінокупроату (II)?

- А) -1;
- Б) -2;
- В) +4;
- Г) +2;

4. Комплексоутворювачем в комплексній сполуці $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ є

- А) K^+
- Б) NO_2^-
- В) NH_3 ;
- Г) Co^{2+} .

5. Лігандами в комплексній сполуці $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$ є

- А) OH^- ;
- Б) Cl^- , H_2O ;
- В) Cl^- , Pt^{4+} ;
- Г) Cl^- , NH_4^+ .

6. Заряд комплексного іона, заряд та координаційне число комплексоутворювача в комплексній сполуці $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ дорівнюють

- А) +2, +2, 4;
- Б) -2, +4, 6;
- В) -2, +4, 4;
- Г) +2, +4, 2.

7. Що характеризує дентатність?

- А) Степінь окислення катіону металу;
- Б) Кількість лігандів у комплексі;
- В) Кількість хімічних зв'язків, які може утворити іон металу;
- Г) Кількість хімічних зв'язків, які може утворити ліганд;

8. Переважна більшість опублікованих за останні п'ять років робіт з дослідження процесів комплексоутворення в розчині з використанням комп'ютерних методів обробки результатів виконано за методом рН – потенціометрії. Чому саме цей метод знайшов таке широке використання?

- А) простота визначення концентрації металу, можливість дослідження комплексоутворення забарвлених та безкольорових комплексів.
- Б) об'єктивність визначення результатів при використанні потенціометрів.

- Б) простота визначення концентрації комплексу Г) можна використовувати для малостійких комплексів.

9. Сполуки, які утворені з простих, здатних до самостійного існування молекул чи йонів, називаються ...

- А) солями В) органічними
Б) комплексними Г) хелатами

10. Ліганди, які займають в координаційній сфері два місця, називаються

- А) бідентатними В) біядерними
Б) монодентатними Г) моноядерними

11. Чим відрізняються поняття внутрикмплексна сполука і хелат

- А) внутрикмплексна сполука – нециклічна структура, хелат – має циклічну будову
Б) хелат – нейтральна сполука, внутрикмплексна сполука – іон
В) хелат – іон, внутрикмплексна сполука – нейтральна сполука
Г) хелат – комплексна сполука, внутрикмплексна сполука – має просту будову

12. В скільки разів концентрація комплексу повинна перевищувати концентрацію елемента при його маскуванні?

- А) $[ML]/[M] \geq 1000$ В) $[M] / [ML] \geq 1000$
Б) $[ML]/[M] \geq 10$ Г) $[M] = [ML]$

13. Які катіони входять до В1-групи?

- А) Ni(II), Co(II), Cr(III), V(IV) В) Na, Mg, Ba, Hf(IV)
Б) K, Mn(II), Cd(II), Bi(III) Г) As(III), Sn(IV), Ga, Hg(II)/

14. З якими лігандами катіони А-групи утворюють більш стійкі комплекси?

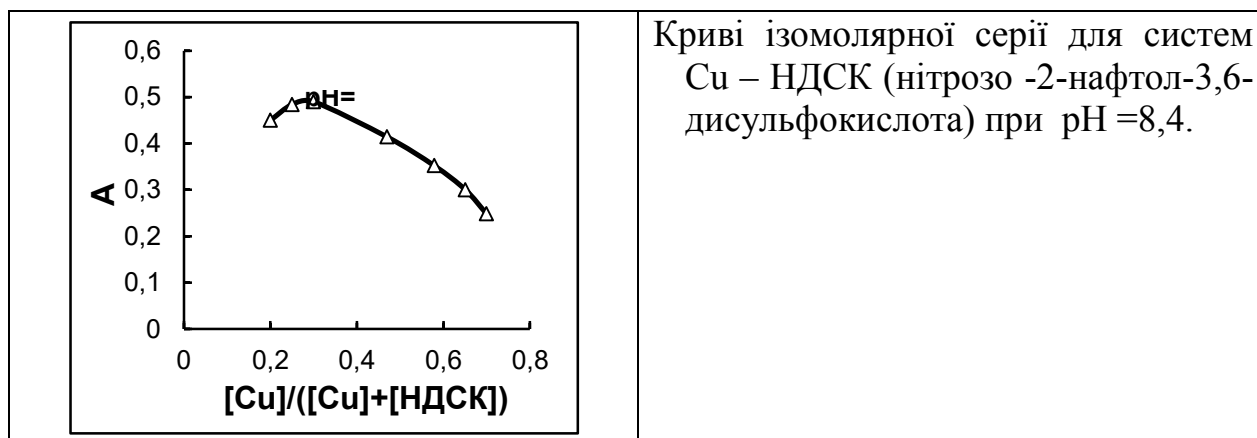
- А) ліганди великих розмірів. В) азотвмістні ліганди
Б) фосфор- та сірковмістні ліганди Г) аніони невеликих розмірів; оксигеновмістні ліганди.

15. Вкажіть групу іонів, які утворюють гідроксокомплекси.

- А) Co^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} В) Al^{3+} , Ag^+ , Hg^{2+}
Б) Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} Г) Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+}

16. Вираз константи нестійкості комплексної солі $Na[Ag(NO_2)_2]$

- А) $K_H = [Na^+] [[Ag(NO_2)_2]^-] / [Na[Ag(NO_2)_2]]$;
Б) $K_H = [[Ag(NO_2)_2]^-] / [Na^+] [[Ag(NO_2)_2]^-]$;
В) $K_H = [[Ag(NO_2)_2]^-] / [Ag^+] [NO_2^-]^2$;
Г) $K_H = [Ag^+] [NO_2^-]^2 / [[Ag(NO_2)_2]^-]$.



A) 1 : 3

B) 2 : 3

B) 1 : 5

Г) 1:1

24.

Маємо сіль: $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$. Яка будова цієї солі, якщо відомо що за допомогою розчину нітрату срібла з розчину одного моля цієї солі осаджується два моля хлориду срібла?

A) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ B) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2]\text{Cl}$ B) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}](\text{NH}_3)\text{Cl}_2$ Г) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3]$

25. Який метод дозволяє визначити позитивний чи негативний заряд комплексу?

A) спектрофотометричний метод

B) хроматографічний метод

B) потенціометричний метод

Г) екстракційний метод

26. Установіть відповідність:

НАЗВА

ФОРМУЛА

1. дигідроксотетрахлоро(IV) платинат амонію

A. $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$

2. хлорид триамінхлороплатина(II)

Б. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

3. діамінодихлороплатина

B. $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$

4. гексацианоферат(II) калію

Г. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

27. Установіть відповідність:

МЕТОД

ПРИНЦИП

1. Метод ізомолярних серій (Остромисленського-Жоба)

A. $C_L/C_M = \text{const}$, змінюють загальну концентрацію C_L і C_M

2. Метод молярних відношень (насищення)

Б. Концентрації вихідних речовин різні, а значення рівноважної концентрації $[L]$ або уявного молярного коефіцієнта – однакові.

3. Метод стехіометричного

B. Загальна концентрація металу $C_M =$

робавлення (Комаря)

const, а концентрація ліганду C_L змінюється

4. Метод відповідних розчинів (Б'єррума)

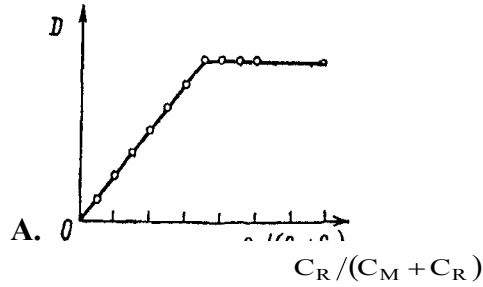
Г. Змінюються співвідношення C_L/C_M , сумарна концентрація $C_L + C_M = \text{const}$

28. Установіть відповідність:

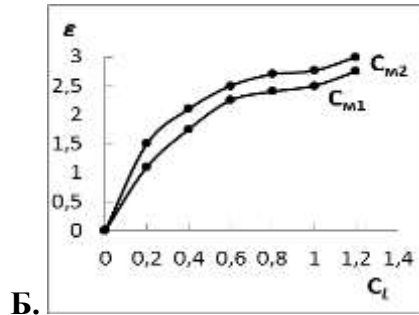
назва кривої

1. Крива ізомолярних серій

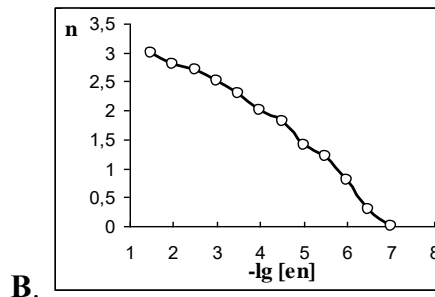
Форма кривої



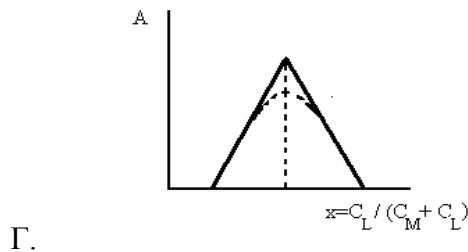
2. Крива насичення



3. Крива утворення системи



4. Крива відповідних розчинів.



29. Розташуйте наведені сполуки в ряд у мірі зростання електропровідності їх розчинів:

1.

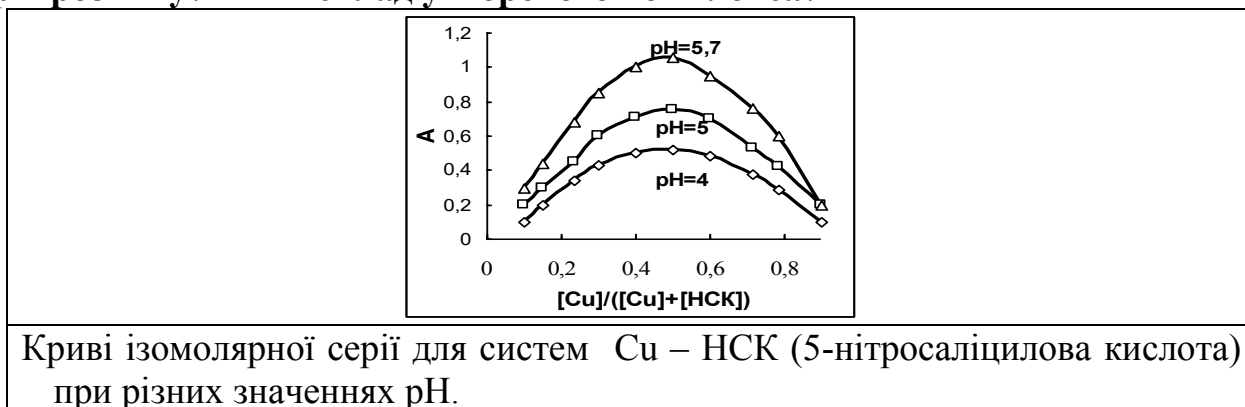
А. K_2PtCl_4

- | | |
|----|-----------------------------------|
| 2. | Б. $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$ |
| 3. | В. $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_4$ |
| 4. | Г. $\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_6$ |

30. Розташуйте наведені іони в ряд у мірі зростання їх стійкості у водних розчинах:

- | | Іон | |
|----|--------------------------------------|--|
| 1. | А. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ | $K_{\text{нест}} = 6,2 \cdot 10^{-36}$ |
| 2. | Б. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ | $K_{\text{нест}} = 1,0 \cdot 10^{-37}$ |
| 3. | В. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ | $K_{\text{нест}} = 1,0 \cdot 10^{-44}$ |
| 4. | Г. $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ | $\beta_{\text{ст.}} = 4,2 \cdot 10^{19}$ |

31. На рис. наведено криві спектрометричного дослідження ізомолярних серій для комплексів Cu (II). Які висновки про характер процесів комплексоутворення в наведених системах можна зробити, використовуючи данні залежності? Як впливає на комплексоутворення рН розчину? Який склад утвореного комплексу?



32. Розрахувати константу дисоціації фотометричного реагенту НР та молярний коефіцієнт світлопоглинання його сольової форми в умовах, коли молекулярна форма НР світла не поглинає. Концентрація реактиву $c = 2,00 \cdot 10^{-4}$ М. Значення оптичної густини розчинів, виміряні в кюветі з товщиною шару 1 см, при рН 7,32 та 7,75 дорівнюють відповідно 0,785 та 0,996.

V. РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

Основна література:

1. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. В 2-х томах. -М.: Химия. 1990.
2. Золотов Ю. А. Основы аналитической химии. – М.: Высшая школа.1999.
3. Пилипенко А. Т. Органічні реактиви в неорганічному аналізі.- Київ: “Вища школа”, 1972. - 232 с.
4. Кульберг Н. Органические реактивы в аналитической химии. Москва: Госхимиздат, 1950. - 248 с.
5. Перрин Д. Органические аналитические реагенты. М.: Мир, 1967. - 376 с.
6. Бургер К. Органические реагенты в неорганическом анализе. М.: Мир, 1975. - 367 с.
7. Методы обнаружения и разделения элементов. Под ред. И. П. Алимарина. - М.: Изд-во МГУ. 1984.
8. Янсон Э. Ю. Комплексные соединения. М.: “Высшая школа”, 1968. - 435 с.
9. Инценди Я. Применение комплексов в аналитической химии. М.: Мир, 1979. -356 с.
10. Умланд Ф., Янсон А. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир,1975. - 328 с.
11. Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. - М.: Мир, 1989. - 411 с.
12. Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования. - М.: Мир, 1973. – 359 с.
13. Чугаев Л. А. Химия комплексных соединений. - Л.: Наука, 1979. - 486 с.
14. Скопенко В. В., Зуб В. Я. Координаційна хімія. Практикум: Підручник. К.: Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2002. – 332 с.

Додаткова література:

15. Назаренко В. А., Антонович В. П. Триоксифлуороны. М.: Наука,1973 - с.

16. Саввин С. Б., Чернова Р. К., Штыков С. Н. Поверхностно-активные вещества. Серия «Аналитические реагенты». - М.: Наука, 1991. - 251 с.
17. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. - Л.: Химия, 1986. - 264 с.
18. Пятницкий И. В., Сухан В. В. Маскирование и демаскирование в аналитической химии. Серия «Аналитические реагенты». - М. : Наука, 1990.- 222 с.

Навчальне видання

Рахлицька Олена Михайлівна, **Щербакова** Тетяна Михайлівна,
Гузенко Олена Михайлівна, **Хома** Руслан Євгенович,
Снігур Денис Васильович

**КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ
В ХІМІЧНОМУ АНАЛІЗІ.
МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ
КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В РОЗЧИНАХ**

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до лабораторних робіт

з вибіркового курсу

«Комплексні сполуки в хімічному аналізі»

для студентів факультету хімії та фармації

другого рівня вищої освіти (магістерського) спеціальності 102 «Хімія».

В авторській редакції

Підп. до друку 07.06.2022. Формат 60x84/16.

Ум. друк. арк. 4,38. Тираж 14 пр.

Зам. № 2455.

Видавець і виготовлювач

Одеський національний університет

імені І.І. Мечникова

Україна, 65982, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12

Тел.: (048)723 28 39, E-mail: druk@onu.edu.ua