

Н.В. Шматкова, И.И. Сейфуллина

**ОБРАЗОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ
В РАСТВОРЕ, ИХ СОСТАВ, УСТОЙЧИВОСТЬ,
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ**

Министерство образования и науки Украины
Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова
Химический факультет

ОБРАЗОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ
В РАСТВОРЕ, ИХ СОСТАВ, УСТОЙЧИВОСТЬ,
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

Учебное пособие

Одесса
2014

УДК 541.49

ББК 24

О 023

*Рекомендовано к печати Учёным советом Одесского национального университета имени И.И.Мечникова
протокол № 10 от 24 июня 2014 года*

Рецензенты:

В.О. Гельмбольдт – д.х.н, заведующий кафедры фармацевтической химии и технологии лекарственных средств Одесского национального медицинского университета,

С.В. Бельтюкова – д.х.н, заведующий кафедры химии и безопасности пищевых продуктов Одесской национальной академии пищевых продуктов,

А.Г. Песарогло – к.х.н., доцент кафедры ботаники, экологии и химии Одесского государственного аграрного университета.

Авторы:

Н.В. Шматкова – к.х.н., доцент кафедры общей химии и полимеров

И.И. Сейфуллина – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой общей химии и полимеров

ОБРАЗОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСТВОРЕ, ИХ СОСТАВ, УСТОЙЧИВОСТЬ, РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

В учебном пособии рассмотрены основные представления о координационных соединениях (термины, понятия и определения), их номенклатура. Значительное внимание уделено ступенчатому характеру комплексообразования, важнейшим функциям, которые его характеризуют, константам устойчивости и реакционной способности координационных соединений. Показаны возможности применения спектрофотометрии для экспериментального установления состава и устойчивости комплексов в растворе. Предложен ряд лабораторных работ, заданий для самостоятельной работы и контрольной проверки знаний. Пособие рассчитано для студентов химических специальностей университетов образовательно-квалификационного уровня „бакалавр” направление 6.040101 – «химия».

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
I Общие понятия и номенклатура координационных соединений	7
<i>Примеры решения заданий</i>	15
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	16
II Характеристика комплексообразования в растворе	17
2.1. Устойчивость комплексных соединений в растворе	17
2.2. Отличие координационных соединений от кристаллогидратов и двойных солей	22
2.3. Термодинамические и концентрационные константы диссоциации и устойчивости: связь между ними, экспериментальные условия их определения.	24
2.4. Обработка экспериментальных данных. Диаграммы состояния и вспомогательные функции	27
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	35
III Типичные реакции в растворах координационных соединений.	38
<i>Примеры решения заданий</i>	40
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	43
<i>Лабораторная работа №1</i>	44
IV Спектрофотометрический метод исследования комплексообразования в растворах	52
4.1. Электронные спектры и основной закон светопоглощения	52
4.2. Выбор оптимальных условий изучения равновесий реакций комплексообразования	53
4.3. Экспериментальные методы определения состава, устойчивости и молярных коэффициентов светопоглощения окрашенных соединений	56
4.3.1. Метод изомолярных серий Остромысленского – Жоба и	

виды изомолярных кривых	56
4.3.2. Метод разбавления Бабко	60
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	62
<i>Лабораторные работы № 2-6</i>	64
4.3.3. Метод молярных отношений и виды кривых насыщения	71
4.3.4. Метод прямой линии Асмуса	73
<i>Лабораторная работа № 7</i>	74
4.3.5. Метод отношения наклонов Гарвея – Меннинга	76
<i>Лабораторная работа № 8</i>	78
4.3.6. Графический метод Шварценбаха	80
4.3.7. Способ Клотца	81
<i>Лабораторные работы № 9, 10</i>	82
4.3.8. Метод стехиометрического разбавления Комаря.	
Графический вариант Толмачёва – Комаря.	88
<i>Лабораторные работы № 11-14</i>	94
4.3.9. Метод ограниченного логарифмирования Бента – Френча	100
<i>Лабораторные работы № 15, 16</i>	108
4.3.10. Метод «двух точек»	112
<i>Лабораторные работы № 17-19</i>	113
4.3.11. Метод соответственных растворов Бьеррума	119
<i>Лабораторные работы № 20-23</i>	120
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	127
Литература	129

ВВЕДЕНИЕ

Современная координационная химия играет интегрирующую роль среди других химических наук. Поэтому курсы координационной химии читают в большинстве классических университетов мира студентам, которые специализируются в области неорганической, аналитической, физической, органической химии и т.д. В учебном плане химического факультета Одесского национального университета имени И.И. Мечникова наряду с лекционным курсом «Координационная химия» предусмотрены практические и лабораторные занятия для студентов III курса образовательно-квалификационного уровня «бакалавр», направление 6.040101 – «химия».

Цель практикума ознакомить студентов с основными определениями, понятиями, терминами, номенклатурой координационных соединений, условиями их образования, существования в растворе, реакционной способности.

Задача практикума дать возможность студентам освоить методики определения устойчивости комплексных соединений в растворе, построения диаграмм состав-свойство. Кроме того предусмотрено экспериментальное освоение различных вариантов метода спектрофотометрии для выбора оптимальных условий, изучения равновесий реакций комплексообразования, математической обработки полученных данных, расчёта ступенчатых констант устойчивости координационных соединений.

Для закрепления полученных знаний и приобретения экспериментальных навыков после каждой темы студенты выполняют лабораторные работы, оформляют протоколы, отвечают на вопросы контрольных и тестовых заданий, сдают семинары.

I. Основные термины, понятия и определения в химии координационных соединений

Координационными называются сложные соединения, способные к существованию как в твердом состоянии, так и в растворе, особенностью которых является присутствие центрального атома (называется комплексообразователем, М) в той или иной степени окисления, вокруг которого координированы способные к самостоятельному существованию ионы, молекулы, простые соединения (называются лигандами, L). Например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$. В общем виде формулы координационных соединений записывают так: $[\text{ML}_n]\text{X}_m$, $\text{Y}_m[\text{ML}_n]$, $[\text{ML}_n]$. В качестве комплексообразователя могут выступать большинство элементов периодической системы, наиболее типичные d- и f-элементы.

Вокруг комплексообразователя (М) расположены (координированы) **лиганды** (L) – заряженные или нейтральные молекулы, которые могут быть донорами электронных пар. В состав подавляющего большинства координационных соединений входят лиганды с донорными атомами O, N, S, P, F, Cl, Br, I, с помощью которых (L) образуют связи с центральным атомом. Лиганды, как правило, не связаны друг с другом и между ними действуют силы отталкивания. В отдельных случаях наблюдается межмолекулярное взаимодействие лигандов с образованием водородных связей. **Гомолигандные комплексы** содержат лиганды одного вида ($\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$), **разно-** – разного, например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

Центральный атом может координировать лиганды за счет образования σ -связей, (σ , π)-связей или только π -связей. Соответственно по характеру связей выделяют σ -, (σ , π)-**донорные** и π – **акцепторные лиганды**. Количество σ -связей, которые образуются между комплексообразователем и одним σ -лигандом или (σ , π)-лигандом, характеризуют **дентатность** (координационную емкость) этого лиганда. Для характеристики π -лигандов понятие дентатность не используется. Комплексы, содержащие в своем составе только π -лиганды, называются **π -комплексы**. Они обладают рядом свойств, выделяющих их среди остальных комплексных соединений, из-за происходящей в них делокализации электронной плотности. Поэтому все комплексы делят на **вернеровские** (содержащие σ -лиганды или (σ , π)-лиганды) и **π -комплексы**.

Различают **максимальное** и **характеристическое** координационные числа (**КЧ**) комплексообразователя. **Максимальное (МКЧ)** определяет максимально возможное число связей центрального атома и полностью определяется его электронным строением (природа и степень окисления). **Характеристическим КЧ** называют общее число σ -связей комплексообразователя и лигандов в конкретном комплексном соединении. Например, в соединении $\text{Na}[\text{Pd}(\text{NH}_3)\text{BrCl}(\text{NO}_2)]$ ион палладия Pd^{2+} координирует четыре монодентатных лиганда (Br^- , Cl^- , NO_2^- , NH_3), поэтому КЧ (Pd^{2+}) = 4. В комплексных частицах, образованных полидентатными лигандами, КЧ не соответствует числу лигандов, оно определяется только числом их связей с центральным ионом. Так,

координационное число кобальта (III) в октаэдрических комплексах $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ и $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ сохраняет свое значение и равно шести.

Характеристическое координационное число (КЧ) зависит от природы лигандов и условий (температуры, природы растворителя, концентрации комплексообразователя и лигандов и др.), при которых протекает реакция комплексообразования. **Значение КЧ может меняться** в различных комплексных соединениях от 2 до 8 и даже выше. Наиболее распространенными координационными числами являются 4 и 6.

Между значением КЧ и степенью окисления элемента-комплексообразователя существует **определенная зависимость**.

➤ для степени окисления +1 (Ag, Cu, Au и др.) наиболее характерно КЧ = 2, например, в комплексах $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$.

➤ для степени окисления +2 (Zn, Pt, Pd, Cu и др.) – КЧ = 4, например в комплексах $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$, $[\text{ZnI}_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, а в аквакомплексах КЧ = 6, как в случае $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

➤ для степени окисления +3 и +4 (Pt^{IV} , Al^{III} , Co^{III} , Cr^{III} , Fe^{III}) – КЧ = 6, например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{AlF}_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Известны комплексообразователи, которые обладают практически постоянным КЧ в комплексах разных типов. Например Co(III), Cr(III) или Pt(IV) с КЧ 6 и В(III), Pt(II), Pd(II), Au(III) с КЧ 4. Тем не менее, большинство комплексообразователей имеет переменное КЧ. Например, для алюминия(III) возможны КЧ 4 и КЧ 6 в комплексах $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ и $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$. Координационные числа 3, 5, 7, 8 и 9 встречаются довольно редко. Есть всего несколько соединений, в которых КЧ равно 12 – например, таких как $\text{K}_9[\text{Bi}(\text{NCS})_{12}]$.

Центральный атом М (ион M^{n+}) и лиганды L образуют **внутреннюю сферу** координационного соединения, которую называют **комплексом**, его формулу заключают в квадратные скобки $[\text{ML}_n]$. **Заряд комплекса** определяется алгебраической суммой зарядов его составных частей, т.е. комплексообразователя (М) и лигандов. Таким образом, внутренняя сфера может быть положительно или отрицательно заряженной $[\text{ML}_n]^{n\pm}$ (верхний индекс $n\pm$ обозначает величину и знак заряда) или нейтральной $[\text{ML}_n]$. Например, в $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ в состав комплекса входят ион хрома Cr^{3+} и шесть гидроксильных-ионов OH^- , поэтому заряд комплекса составляет (-3): $+3 + (-1) \times 6 = -3$, т.е. $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ – комплексный анион. Заряды молекул (H_2O , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, NH_3 , NH_2OH , органические амины R-NH_2 и другие) принимаются равными нулю, так как в целом молекулы электронейтральны, хотя отдельные участки их вследствие большей или меньшей полярности несут разноименные заряды.

Заряд комплексных катионов и анионов **компенсируется** ионами противоположного знака (**противоионами**), которые составляют **внешнюю сферу** координационного соединения и не находятся в непосредственной химической связи с комплексообразователем. Например, в комплексном соединении $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ два иона Cl^- находятся во внешней сфере **на более значитель-**

ном удалении от комплексообразователя, чем молекулы NH_3 : расстояние $\text{Zn} - \text{Cl}$ больше, чем длина химической связи $\text{Zn} - \text{N}$. Более того, химическая связь комплексного катиона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и хлорид-ионов Cl^- имеет ионный характер, в то время как молекулы NH_3 , входящие во внутреннюю сферу, образуют с Zn(II) ковалентные связи по донорно-акцепторному механизму (донором неподеленных пар электронов являются атомы азота в NH_3).

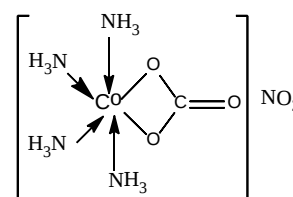
Ионами внешней сферы могут быть как простые одноатомные, так и сложные многоатомные ионы. Известны случаи, когда комплексное соединение состоит из двух и более внутренних сфер, выполняющих функции катионов и анионов. Здесь каждая из внутренних сфер является внешней по отношению к другой. Например, в соединениях $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ формально функции внешнесферных ионов могут выполнять:

- комплексные катионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$,
- комплексные анионы $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

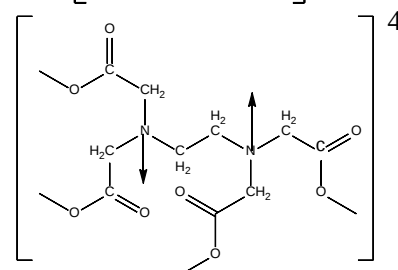
По числу и характеру образующихся связей лиганды делятся на:

Монодентатные (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , CN^- , SCN^- , NO_2^- , CO , H_2O , NH_3) образуют с центральным атомом одну σ -связь. Если лиганды содержат два донорных атома (например, этилендиамин – $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$, гидразин – N_2H_4 , ионы

двухосновных кислот: карбонат – CO_3^{2-} , оксалат – $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, тиосульфат – $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, сульфат – SO_4^{2-} , сульфит – SO_3^{2-}), то в соединениях они могут быть или **моно-** или **бидентатными**. Например, в $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ ион CO_3^{2-} – бидентатный:



Полидентатные – образуют с комплексообразователем более одной σ -связи: чем больше число донорных атомов, тем выше дентатность, например анион этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, трилон Б) гексадентатный:



Амбидентатные лиганды обладают способностью присоединяться к центральному атому двумя

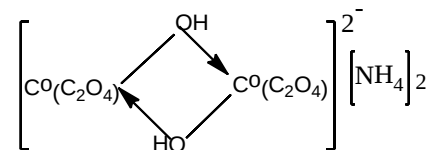
или более способами с помощью разных атомов, входящих в их состав. К их числу относятся, например, SCN^- , CN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, тиомочевина $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ и др. Так, ион SCN^- в зависимости от природы центрального иона может присоединиться к нему атомом S, образуя тиоцианатные комплексы $[\text{Me}^{n+} \dots \text{SCN}]^{(n-1)+}$, или атомом N с образованием изотиоцианатных (роданидных) комплексов $[\text{Me}^{n+} \dots \text{NCS}]^{(n-1)+}$

Мостиковые лиганды – лиганды, связывающие между собой два или более комплексообразователя во внутренней сфере; при этом образуются **полиядерные комплексы (гомо- и гетеро-)**.

В роли мостиковых лигандов могут выступать:

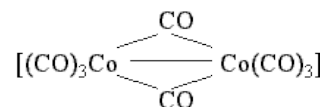
➤ полидентатные лиганды, имеющие несколько донорных атомов, например O_2^{2-} , SO_4^{2-} с двумя атомами O, способными участвовать в образовании двух σ -связей,

➤ лиганды с несколькими электронными парами на одном и том же атоме, например, Cl^- , OH^- , NH_2^- , образующие две разные по обменному и донорно-акцепторному механизму связи. Так, в комплексе $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ мостиковыми служат бидентатные гидроксильные лиганды.



В том случае, когда атомы комплексообразователя связаны между собой непосредственно, полиядерный комплекс относят к **кластерному типу**, например анион $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$, в котором реализуется четверная связь $\text{Re} \equiv \text{Re}$: одна σ -связь, две π -связи и одна δ -связь. Особенно большое число кластеров среди d -элементов.

Полиядерные комплексы **смешанного типа** содержат как связь комплексообразователь–комплексообразователь, так и мостиковые лиганды, например карбонильный комплекс $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$.



По заряду комплекса различают следующие типы соединений:

а) **катионные**, в которых внутренняя сфера заряжена положительно (комплексный катион), например $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\text{NO}_3^-$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}\text{Cl}_3^-$; внешняя сфера состоит из отрицательно заряженных ионов.

б) **анионные**, в которых внутренняя сфера заряжена отрицательно (комплексный анион), например $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$; $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$; внешняя сфера состоит из положительно заряженных ионов.

в) **нейтральные**, в которых нейтральная внутренняя сфера (комплекс), а внешняя сфера отсутствует, например $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$; $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$.

Номенклатура координационных соединений.

Основы современной номенклатуры комплексных соединений были заложены Альфредом Вернером. До его работ в этой области химии не существовало никакой системы. Комплексные соединения называли, руководствуясь их внешним видом, например, **пурпуресоль** (красная соль) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, **лутесоль** (желтая соль) состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, либо происхождением, например, **красная кровяная соль** $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Некоторые комплексные соединения получили имена химиков, синтезировавших их: **соль Фишера** $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, **соль Рейнеке** $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ и др. Современная номенклатура комплексных соединений основана на рекомендациях **ИЮПАК** (Международный союз общей и прикладной химии):

1. **При записи формулы** комплекса первым в квадратных скобках записывают символ центрального атома (иона) М. После этого символа в алфавитном порядке записывают формулы лигандов - катионов, за ними - нейтральных молекул, а затем анионов: $[\text{M}(\text{L}^+)(\text{L})^\circ(\text{L}^-)]$. При равенстве зарядов лигандов более простые лиганды в формулах указывают левее более сложных; так, N_2 пишут левее NH_3 , NH_3 – левее N_2H_4 , N_2H_4 – левее NH_2OH . При наличии нескольких разных лигандов их отделяют друг от друга круглыми скобками, например запись (N_2) соответствует одному лиганду (дiazot), а запись $(\text{N})_2$ – двум

лигандам атомарного азота. Аналогично в скобках записывают формулы сложных лигандов (NH_3 , NO_2^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и т.д.), например: $[\text{Pd}(\text{NH}_3)\text{BrCl}(\text{NO}_2)]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$. При наличии мостиковых лигандов они записываются в начале в порядке увеличения емкости.

2. Формула нейтрального координационного соединения – это и есть формула комплекса: его название его записывают одним словом (см. пункт 3). Полную **формулу заряженных координационных соединений** записывают в порядке: сначала катион, а затем анион, независимо от их внешне- или внутрисферного характера. Например:



Полное название таких комплексов строится в той же последовательности и состоит, соответственно из двух слов: катион (если внешнесферный, то в именительном падеже: аммоний (NH_4^+), цезий (Cs^+)), а затем анион (если внешнесферный, то в соответствии с номенклатурным названием: хлорид (Cl^-), нитрат (NO_3^-), гидроксид (OH^-), гидросульфат (HSO_4^-) и т.д.). В формулах многоядерных комплексов указывают число центральных атомов, например $[\text{M}_x\text{L}_y]$.

3. Называют нейтральный комплекс и комплексный ион одним словом, начало которого составляют названия мостиковых лигандов (в порядке увеличения их ёмкости), а затем в порядке латинского алфавита названия анионных, нейтральных и катионных лигандов (в написании формул принят обратный порядок). В конце называют центральный атом (ион) и его степень окисления (только для **катионных** и **анионных** комплексов). При этом для **катионных и нейтральных** комплексов в основном используют номенклатурные названия центральных атомов (железо(III), медь(II) и др.), которые не имеют специальных окончаний, т.е. в именительном падеже. Для **анионных** комплексов в большинстве случаев используют латинские названия центральных атомов, к корню которых (Ag – аргент-; Au – аур-; Cu – купр-; Fe – ферр-; Hg – меркур-; Mn – манган-; Ni – никкол-; Pb – плюмб-; Sb – стиб-; Sn – станн-) добавляется **суффикс-ат** (феррат(VI), купрат(II), аргентат(I), аурат(III) и т.п.). В многоядерных комплексах дополнительно указывают число атомов (ионов) комплекссообразователя: $\text{K}_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ – калий октахлородиренат(III)

3.1. Названия нейтральных и катионных лигандов не отличаются от названий соответствующих молекул и катионов (N_2 – диазот, N_2H_4 – гидразин, C_2H_4 – этилен, N_2H_5^+ – гидразиний, NO^+ – нитрозилий, NO_2^+ – нитроилий, H^+ – гидро и т.д.), за исключением специальных названий: CO – карбонил, H_2O – аква, NH_3 – аммин, NO – нитрозил, PF_3 – трифторофосфор, SO_2^- – диоксосера.

3.2. Названия анионных лигандов образуют добавлением к названиям анионов (или корню названия аниона) окончания **-о**, например:

SO_4^{2-} – сульфато	F^- – фторо	S^{2-} – тио	ClO_4^- – перхлорато
NO_2^- – нитрито-О, нитрито- <i>N</i> (или нитро)	Cl^- – хлоро	CN^- – циано	SO_3^{2-} – сульфито

CO_3^{2-} – карбонато	Br^- – бромид	SCN^- – тиоциано	PO_4^{3-} – фосфато
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – оксалато	I^- – йодо	OH^- – гидроксо	AsS_4^{3-} – тиаарсенато
CH_3COO^- – ацетато	H^- – гидридо	NO – нитрозо	O_2^{2-} – пероксо
CH_3O^- – метоксидо	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ – феноксидо	N^{3-} – нитридо	N_3^- – азидо
NH_2^- – амидо	NH^{2-} – имидо	$(\text{CH}_3\text{N})^{2-}$ – метилимидо	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^-$ – диметиламидо

Иногда анионные лиганды имеют **специальные названия**, например O^{2-} – оксо, S^{2-} – тию, HS^- – меркапто. Анионы углеводородов в качестве лигандов называют так: CH_3^- – метил, C_5H_5^- – цикlopентадиенил.

3.3. Громоздкие по написанию **формулы** органических лигандов заменяют полностью или частично буквенными обозначениями, например:

$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (этилендиамин) – *en* $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (триэтилфосфин) – *PEt*₃

$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (карбамид) – *ur* $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (пиридин) – *py*

3.4. Количество лигандов одного типа в комплексах указывают с помощью приставок (греческое числительное): ди-, три-, тетра-, пента-, гекса-, гепта-, окта-, нонна-, дека-. В случае сложных лигандов, в названии которых уже содержатся указанные приставки, количество лигандов указывают другими приставками: *бис*-(2), *трис*-(3), *тетракис*-(4), *пентакис*-(5). Например: $(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_2$ – *бис*(тиосульфато), $(\text{en})_4$ – *тетракис*(этилендиамин), $\{(\text{CH}_3)_3\text{N}\}_2$ – *бис*(триметиламин), $\{(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}\}_3$ – *трис*(триэтилфосфин), а название лиганда заключают в круглые скобки. В качестве примера приведены названия координационных соединений в соответствии с ИЮПАК:

Нейтральные комплексы:

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$	тетракарбонилникель
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$	тринитритотриамминкобальт
$[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$	дихлоробис(трифенилфосфин)платина
$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$	<i>бис</i> (циклопентадиенил)железо
$[\text{Zn}(\text{py})_2\text{Cl}_2]$	дихлоробис(пиридин)цинк
$[\text{Al}_2\text{Cl}_6]$	гексахлордиалюминий

Катионные комплексные соединения

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$	гексаакважелезо(II) хлорид
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$	гексаамминхром(III) нитрат
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	диамминсеребро(I) -ион
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$	динитротетраамминкобальт(III) нитрат
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]\text{SO}_4$	нитрозилпентаакважелезо(II) сульфат
$[\text{Pt}(\text{en})_2](\text{OH})_2$	<i>бис</i> (этилендиамин)платина(II) гидроксид
$[\text{Ru}(\text{N}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	пентаамминдiazотрутеней(II) хлорид
$[\text{Pt}(\text{en})_2(\text{CN})(\text{NO}_2)](\text{NO}_3)_2$	нитроциано- <i>бис</i> (этилендиамин)платина (IV) нитрат

Анионные комплексные соединения

$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$	натрий тетрагидроксоцинкат(II)
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	калий гексацианоферрат(II)
$\text{Na}[\text{Pd}(\text{NH}_3)\text{BrCl}(\text{NO}_2)]$	натрий нитрохлоробромоамминпалладат(II)
$\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$	калий трихлороамминплатинат(III)
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	гексацианоферрат(III)
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	бис(тиосульфато)аргентат(I) -ион
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{NCS})_6]$	калий <i>гексакис</i> (тиоцианато)феррат(III)
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	калий триоксалатоферрат(III)
$\text{Na}_3[\text{SbS}_3]$	натрий тритиостибат(III)

3.5. Если в соединении содержатся **амбидентатные лиганды** с указанием в формуле атома, через который лиганд координирован комплексообразователем (дефис перед соответствующим атомом), то это **отражается в названии лиганда** через указание символа этого атома:

$[\text{Co}(\text{-NCS})_4]^{2-}$ – *тетракис*(тиоцианато-N)кобальтат(II)-ион
 $[\text{Hg}(\text{-SCN})_4]^{2-}$ – *тетракис*(тиоцианато-S)меркурат(II)-ион
 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{-NCS})_3]$ – *трис*(тиоцианато-N)триакважелезо
 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{-CN})_6]$ – калий гекса(циано-C)феррат(II)

Для амбидентатного лиганда NO_2^- традиционно существует два названия: нитро (в случае -NO_2) и нитрито (в случае -ONO):

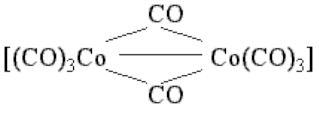
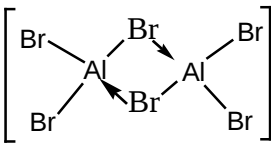
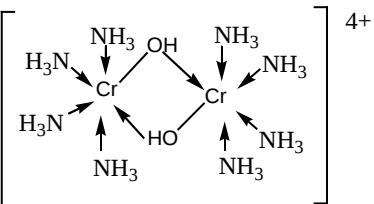
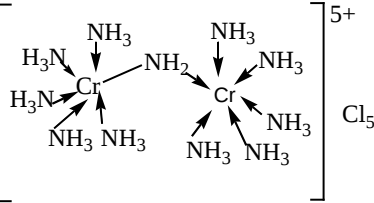
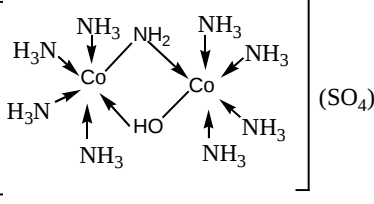
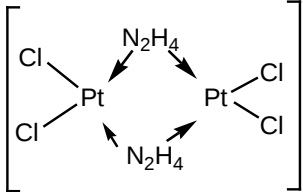
$[\text{Co}(\text{-NO}_2)_6]^{3-}$ – гексанитрокобальтат(III)-ион
 $[\text{Co}(\text{-ONO})_6]^{3-}$ – гексанитритокобальтат(III)-ион

3.6. Если многоядерные комплексные соединения даны не **в общем виде** $[\text{Al}_2\text{Cl}_6]$, а **в виде развернутой формулы** $[\text{Al}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-Cl})_2]$ или $[\text{AlCl}_2(\text{Cl})_2\text{AlCl}_2]$, то их названия записывают с учетом мостиковых лигандов и образующихся кластеров. Названию **мостиковых лигандов** предшествует греческая буква μ (мю), которая, в случае нескольких разных лигандов, повторяется перед названием каждого вида: μ -гидроксо- μ -имидо. Число мостиковых лигандов одного вида указывают с помощью приставок (ди-, три- и т.д.), а название лиганда заключают в круглые скобки: ди(μ -хлоро). Если соединенных центральных атомов больше, чем два, то мостиковые лиганды обозначают греческой буквой μ^n , где индекс $n = 3, 4$.

Если в качестве лиганда выступает ненасыщенный углеводород, то его названию предшествует префикс η - («гапто») с цифровым индексом, указывающим число связей, например:

$[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ – бис(η^5 -циклопентадиенил)железо
 $[\text{Cr}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_3)_3]$ – трис(η^3 -аллил)хром

При перечислении **лигандов** сначала называют **мостиковые** в порядке их усложнения, затем **немостиковые** в полном соответствии с ранее установленным порядком, а после этого – **комплексообразователи** с указанием их числа. Повторяющиеся фрагменты можно называть с приставкой *бис*-, *трис*- и т.д. Например:

Схема строения комплекса	Формула и название
	[μ-Co₂(CO)₆(μ-CO)₂] ди(μ-карбонил)гексакарбонил-ди(μ-кобальт) [{μ-Co(CO)₃}₂(μ-CO)₂] или [Co(CO)₃(CO)₂Co(CO)₃] ди(μ-карбонил)бис(трикарбонил-μ-кобальт)
	[Al₂Br₄(μ-Br)₂] ди(μ-бромо)тетрабромодиалюминий [{AlBr₂}₂(μ-Br)₂] или [Br₂AlBr₂AlBr₂] ди(μ-бромо)бис(дибромодиалюминий)
	[Cr₂(NH₃)₈(μ-OH)₂]⁴⁺ ди-(μ-гидроксо)октаамминдихром(III) ион [{Cr(NH₃)₄}₂(μ-OH)₂]⁴⁺ или [Cr(NH₃)₄(OH)₂Cr(NH₃)₄]⁴⁺ ди-(μ-гидроксо)бис{тетраамминхром(III)}
	[Co₂(NH₃)₁₀(μ-NH₂)]Cl₅ (μ-амидо)-декаамминдикобальт(III) хлорид [{Co(NH₃)₅}₂(μ-NH₂)]Cl₅ или [Co(NH₃)₅(NH₂)Co(NH₃)₅Cl₅] (μ-амидо)бис{пентаамминкобальт(III)} хлорид
	[Co₂(NH₃)₈(μ-NH₂)(μ-OH)](SO₄)₂ (μ-амидо)-(μ-гидроксо)октаамминдикобальт(III) сульфат [{Co(NH₃)₄}₂(μ-NH₂)(μ-OH)](SO₄)₂ (μ-амидо)-(μ-гидроксо)бис{тетраамминкобальт(III)} сульфат
	[Pt₂Cl₄(μ-N₂H₄)₂] ди(μ-гидразин)тетрахлоридиплатина [{PtCl₂}₂(μ-N₂H₄)₂] или [Cl₂Pt(N₂H₄)₂PtCl₂] ди(μ-гидразин)бис{дихлороплатина}

4. Комплексные соединения с внешнесферными катионами водорода являются *комплексными кислотами*. Их название состоит из двух слов: анион в соответствии с правилами номенклатуры с окончанием -ая и «кислота», например H₂[SiF₆] – гексафторокремниевая кислота, H[BF₄] – тетрафтороборатная кислота, H₃[P(Mo₃O₁₀)₄] – тетракис(тримolibдато)фосфорная кислота, H₃[Fe(CN)₆] – гексацианоферратная (III) кислота, H₄[Fe(CN)₆] – гексацианоферратная (II) кислота.

Примеры решения заданий

Пример 1. Вычислите заряды комплексных ионов, образованных Pt(IV):



Решение. Заряд внутренней сферы равен простой алгебраической сумме зарядов всех частиц, содержащихся во внутренней сфере, то есть сумме «заряд (М) + заряды L»;

1) В $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ заряд комплексообразователя (иона платины) равен +4, лиганды NH_3 – нейтральные, заряд хлорид-иона равен –1. Учитывая, что во внутренней сфере содержится два хлорид-иона, рассчитаем алгебраическую сумму зарядов: $(+4) + (+4) \times 0 + (+2) \times (-1) = +2$.

Ответ: 1) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}$;

2) В $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$ заряд комплексообразователя (иона платины) равен +4, лиганд NH_3 – нейтральный, заряд хлорид-иона равен –1. Учитывая, что во внутренней сфере содержится пять хлорид-ионов, рассчитаем алгебраическую сумму зарядов: $(+4) + 0 + (+5) \times (-1) = -1$.

Ответ: 2) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]^-$.

Пример 2. В растворе комплексной соли состава $\text{CoCl}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ не обнаружены молекулы NH_3 , ионы NO_3^- и ионы кобальта. Весь хлор, содержащийся в составе этой соли, образует AgCl при взаимодействии с раствором AgNO_3 . Измерение электрической проводимости показывает, что комплексная соль диссоциирует на два иона. Напишите формулу комплексного соединения. Определите КЧ.

Решение. Так как молекулы NH_3 , ионы NO_3^- и ионы кобальта в растворе не обнаружены, следовательно, они входят в состав внутренней сферы комплексного соединения. Хлорид-ион, образующий AgCl , является внешней сферой комплексной соли. Два иона, на которые диссоциирует комплексная соль, представляют собой комплексный ион (внутреннюю сферу) – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2]^+$ и ион Cl^- (ион внешней сферы). Таким образом, комплексное соединение имеет следующую формулу: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2]\text{Cl}$.

В комплексном ионе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2]^+$ содержатся четыре монодентантных лиганда NH_3 и два монодентантных лиганда NO_3^- , следовательно, координационное число кобальта равно шести.

Ответ: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2]\text{Cl}$, КЧ=6.

Пример 3. Записать формулу комплексного соединения в соответствии с его валовой формулой (Ir^{3+} , SO_3^{2-} , Cl^- , 2NH_4^+ , 3NH_3) и назвать:

Решение. Ir^{3+} – комплексообразователь; SO_3^{2-} , Cl^- , 3NH_3 – лиганды.

В соответствии с количеством молей компонентов записываем по правилу $[\text{M}(\text{L}^+)(\text{L})^\circ(\text{L}^-)]$ (лигандов-анионов два, поэтому в порядке латинского алфавита) формулу внутренней координационной сферы комплекса и суммируем её заряд: $[\text{Ir}^{3+}(\text{NH}_3^0)_3\text{Cl}(\text{SO}_3^{2-})_2]^{2-}$. Таким образом, комплекс анионный, поэтому компенсация его заряда осуществляем за счёт катионов (2NH_4^+), которые записываем вначале: $(\text{NH}_4)_2[\text{Ir}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}(\text{SO}_3)_2]$

Ответ: аммоний ди(сульфито)хлоротриамминидат (III)

Задания для самостоятельной работы

1. Два комплексных соединения кобальта отвечают эмпирическим формулам: $\text{CoClSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ и $\text{CoClSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$. Одно из них в растворе с BaCl_2 образует осадок BaSO_4 , но не образует осадка с AgNO_3 , а другое с AgNO_3 образует осадок AgCl , а с BaCl_2 осадок не выпадает. Написать координационные формулы этих соединений.

2. Записать формулу комплексного соединения в соответствии с его валовой формулой (Pt^{4+} , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_2^- , 4NH_3) и назвать.

3. Написать формулу комплексного соединения состоящего из ионов K^+ , Cd^{2+} , CN^- и назвать. КЧ кадмия равно 4.

4. Назвать координационные соединения и записать уравнения их диссоциации на комплексный ион и внешнюю сферу, определить заряд комплексного иона, КЧ и степень окисления комплексообразователя: $[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Cl}_2$, $\text{K}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_4]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Br}_2$, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{CN})_6]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $\text{K}_4[\text{TiCl}_8]$, $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $\text{K}[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$, $\text{K}[\text{La}(\text{CO}_3)_2]$, $\text{K}_2[\text{Be}(\text{SO}_4)_2]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}][\text{Fe}(\text{SCN})_6]$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

5. Записать формулы комплексных соединений:

натрий *бис*(тиосульфато)аргентат(I),

нитрохлоротетраамминкобальт,

нитрохлоробромоамминпалладат(II) -ион,

динитротетрапиридиниридий(III) динитроаргентат(I),

аммоний тетратиоцианато–N–диамминхромат(III),

калий тетратиоциано-*бис*(этилендиамин)платина(IV) нитрат

нитроциано-*бис*(этилендиамин)платина(IV) нитрат

6. Записать формулы и представить схемы строения комплексов:

μ -бromo- μ -иодо-*тетра*кис(бромо)дигаллий,

μ -дииодо-дибромобис(аммин)диплатина,

μ -имидо- μ -гидроксо-*тетра*кис(этилендиамин)дикобальт(III) - ион,

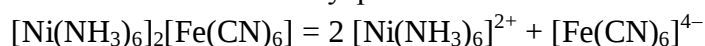
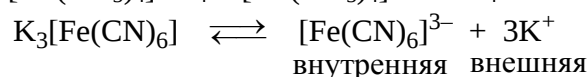
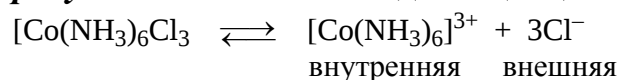
калий μ -(дигидроксо)-тетраоксалатодихромат(III)

7. Назвать соединения: $[\text{Ir}(\text{Py})_4(\text{Cl})_2][\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]$, $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{HSO}_3)_2]$, $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$, $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{Ph}_3)_2\}\text{Br}_2]$, $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$.

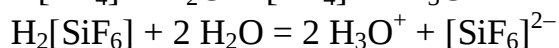
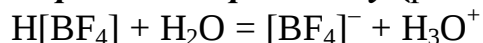
II. Характеристика комплексообразования в растворе

2.1. Устойчивость комплексных соединений в растворе

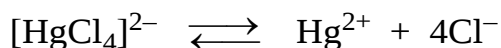
Координационные соединения (КС) можно условно разделить на две большие группы: *электролиты* и *неэлектролиты*. К *неэлектролитам* относят прежде всего внутриклеточные соединения (или хелаты), затем – карбонилы металлов, π -комплексы и др. Растворимые комплексные соединения, *не имеющие внешней сферы*, ведут себя в растворах как слабые электролиты. КС, *имеющие внешнюю сферу*, в растворе подвергаются *диссоциации* на *комплексный ион* и *ионы внешней сферы* по типу *сильных электролитов*: в разбавленных растворах диссоциация протекает практически нацело и, соответственно, *не характеризуется* константами диссоциации:



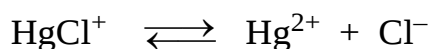
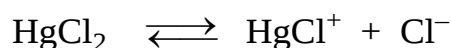
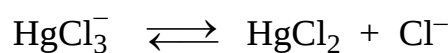
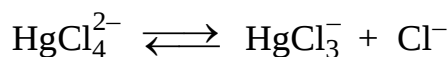
Если во внешней сфере комплексного соединения находятся гидроксид-ионы, то это соединение является *комплексным основанием* (диссоциация идет нацело, $\text{pH} \gg 7$). Например: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2 \text{OH}^-$. *Комплексные кислоты* также относятся к сильным и в водном растворе необратимо *подвергаются протолизу* (реакция с переносом протона):



Уже первые работы по исследованию комплексообразования в растворе показали, что *диссоциация комплексного иона имеет сложный характер*. Так, в 1903 г. Г.Бодлендер предположил, что диссоциация иона $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ не сводится только к уравнению:



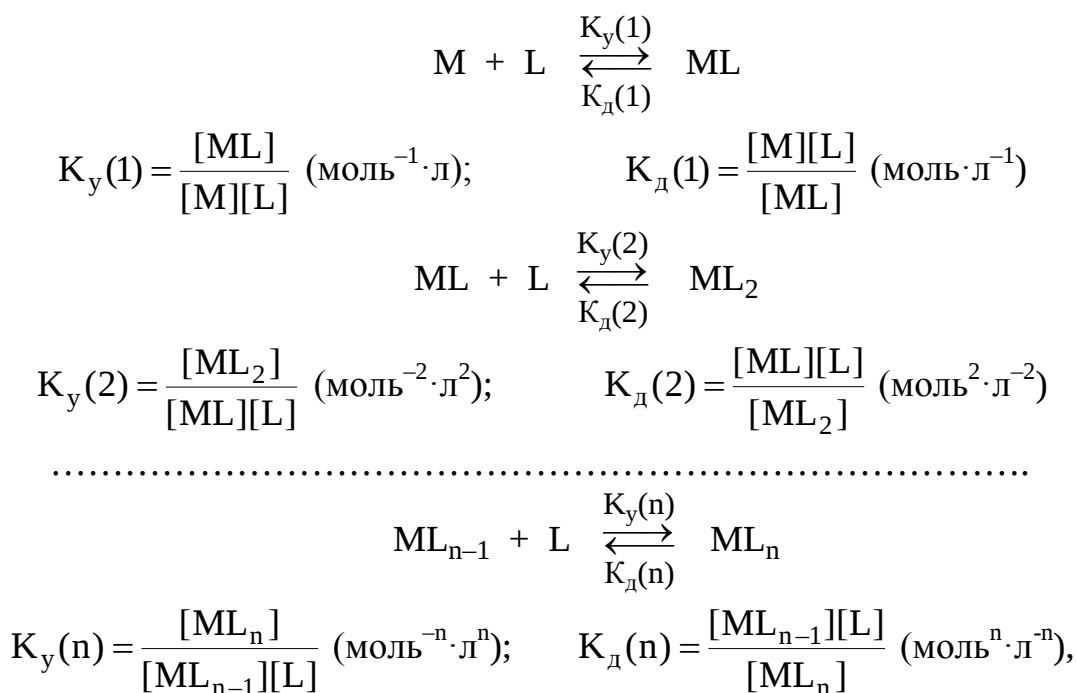
В 1902 Морзе и Шериллом с помощью измерений растворимости в системе $\text{Hg}^{2+}/\text{Cl}^-$ были обнаружены ионы Hg^{2+} , HgCl^+ , HgCl_2 и HgCl_3^- . Изучая различные свойства растворов $[\text{HgCl}_4]^{2-}$, Г.Бодлендер в 1903 г. сделал вывод, что в растворе имеет место ступенчатая диссоциация:



Положение о ступенчатой диссоциации комплексов получило дальнейшее развитие в работах Я.Бьеррума, А.К.Бабко и др. Так, А.К.Бабко показал, что в растворе комплекса $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ существуют ионы CoNCS^+ , $\text{Co}(\text{NCS})_2$,

$\text{Co}(\text{NCS})_3^-$ и $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$, поэтому добавление ионов Co^{2+} приводит не к смещению равновесия $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 4\text{NCS}^-$ влево (по принципу Ле-Шателье), а к образованию простейшего комплекса по уравнению $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-} + 3\text{Co}^{2+} \rightleftharpoons 4\text{CoNCS}^+$.

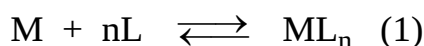
С учетом диссоциации комплексов по типу слабых электролитов для характеристики их устойчивости были введены константы диссоциации. Так как вся система и отдельные ступени находятся в химическом равновесии, то **каждая ступень характеризуется** как соответствующими **ступенчатыми константами** диссоциации (K_d), так и обратными им величинами – константами устойчивости ($K_y = 1/K_d$). Для создания единой и удобной нумерации констант равновесий, образующихся в процессе диссоциации комплексной частицы, принята система, в которой **индекс константы соответствует числу лигандов, находящихся во внутренней сфере комплекса**. Выражения для констант с учетом равновесного процесса записываются по закону действующих масс, что показано на примере образования комплекса $[\text{ML}_n]$ (заряды для простоты опущены):



где $[\text{M}]$ и $[\text{L}]$ – равновесные концентрации металла и лиганда в растворе;
 $[\text{ML}]$, $[\text{ML}_2]$, ... $[\text{ML}_n]$ – равновесные концентрации соответствующих комплексов в растворе;

n – координационное число центрального атома в том комплексном соединении, которое оценивается.

Суммарно процесс образования (диссоциации) комплекса ML_n можно представить уравнением (1) и охарактеризовать **общими** (полными) **константами** устойчивости (β_n или $\beta(\text{ML}_n)$) и диссоциации (K_d):



$$\beta(\text{ML}_n) = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}][\text{L}]^n} \quad (2)$$

$$K_d(\text{ML}_n) = \frac{[\text{M}][\text{L}]^n}{[\text{ML}_n]} \quad (3)$$

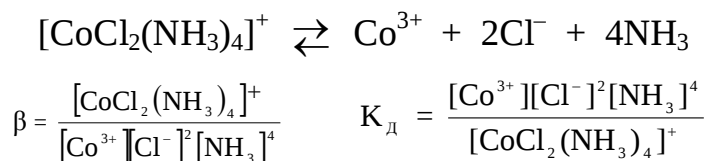
Эти величины равны произведению соответствующих ступенчатых констант (*при $n = 1$* различие между ступенчатыми и общими константами исчезает):

$$K_d(ML_n) = K_d(1) \cdot K_d(2) \cdot \dots \cdot K_d(n); \quad \beta(ML_n) = K_y(1) \cdot K_y(2) \cdot \dots \cdot K_y(n)$$

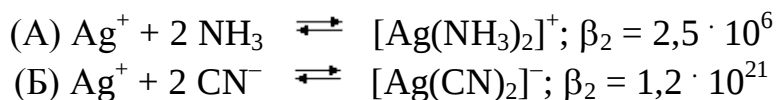
Для характеристики комплексообразования в растворе, как правило, при наличии комплексов состава ML_n ($n > 2$), наряду с их ступенчатыми константами устойчивости, используют *промежуточные* (β_i). Например, образование комплекса ML_4 характеризуется как ступенчатыми $K_y(1)$, $K_y(2)$, $K_y(3)$, $K_y(4)$, так и *промежуточными*: $\beta_2 = K_y(1) \cdot K_y(2)$, соответствующей уравнению $M + 2L \rightleftharpoons ML_2$ и $\beta_3 = K_y(1) \cdot K_y(2) \cdot K_y(3)$ для уравнения $M + 3L \rightleftharpoons ML_3$. Значение β_4 численно равно полной константе устойчивости комплекса ML_4 : $\beta(ML_4) = K_y(1) \cdot K_y(2) \cdot K_y(3) \cdot K_y(4)$.

Таким образом, *полная константа* устойчивости характеризует устойчивость комплекса и дает возможность судить об отсутствии склонности комплекса к полной диссоциации, а *ступенчатая константа* устойчивости свидетельствует об устойчивости отдельных форм комплексных ионов или нейтральных комплексов.

Для *разнолигандных комплексов* записывают только уравнение их полной диссоциации, которое характеризуется соответствующими выражениями для β и K_d , например:



С учётом того, что константа β_n , определяет глубину протекания реакции образования комплекса, то, *чем больше значение β_n , тем более устойчив комплекс* данного состава. Для *устойчивых* комплексов (значения $K_d \sim 10^{-15}$ - 10^{-20} , $\beta = 1/K_d \sim 10^{15}$ - 10^{20}) имеет место смещение равновесия (1) вправо, а для комплексов *средней* ($K_d \sim 10^{-6}$ - 10^{-15} , $\beta \sim 10^6$ - 10^{15}) и *низкой устойчивости* ($K_d > 10^{-6}$, $\beta < 10^6$) – влево, соответственно в меньшей или большей степени. Например, сравнивая константы устойчивости катиона диамминсеребра(I) и дицианоаргентат(I)-иона:



можно сделать вывод о большей прочности аниона $[Ag(CN)_2]^-$, так как, судя по большему значению β_2 , равновесие в реакции (Б) сильнее сдвинуто вправо, чем в (А). Таким образом, при одной и той же концентрации комплексных соединений (в моль/л) в растворе $[Ag(CN)_2]^-$ концентрация ионов Ag^+ ниже.

Часто *значение* K_d дается в форме *показателя рК* ($pK = -\lg K_d = \lg \beta$; $K_d = 10^{-pK}$, $\beta = 10^{pK}$). Из табл. 1 видно, что чем больше рК, тем комплекс более устойчив.

Таблица 1. Константы устойчивости и диссоциации комплексов Ag (I)

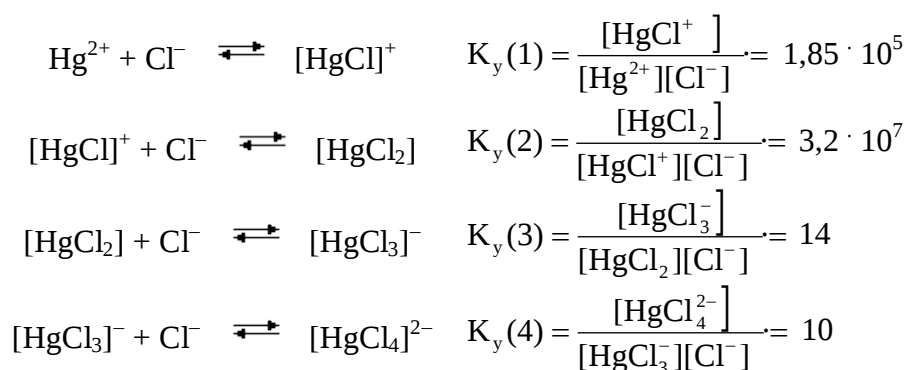
Комплексная частица	β	$\lg \beta$	$K_d = \frac{1}{\beta}$	$\lg K_d$	$pK = -\lg K_d$
$[\text{Ag}(\text{SCN})]$	$5,62 \cdot 10^4$	4,75	$1,78 \cdot 10^{-5}$	-4,75	4,75
$[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$	$1,71 \cdot 10^8$	8,23	$5,91 \cdot 10^{-9}$	-8,23	8,23
$[\text{Ag}(\text{SCN})_3]^{2-}$	$2,81 \cdot 10^9$	9,45	$3,51 \cdot 10^{-7}$	-9,45	9,45
$[\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{3-}$	$4,68 \cdot 10^9$	9,67	$2,14 \cdot 10^{-10}$	-9,67	9,67

Очень важным и сложным является вопрос *соотношения между ступенчатыми константами*. Так, Бьеррум (Дания) для ступенчатых K_y аммиачных ($L = \text{NH}_3$) и аминатных ($L = \text{R-NH}_2$) комплексов получил соотношение

$$\frac{K_y(i)}{K_y(i+1)} = \frac{(n-i+1)(i+1)}{(n-1)i}, \text{ где } n - \text{максимальное координационное число в дан-}$$

ном ряду комплексов. Отсюда, если $n = 6$, то $K_y(1) / K_y(2) = 2,40$; $K_y(2) / K_y(3) = 1,88$; $K_y(3) / K_y(4) = 1,78$; $K_y(4) / K_y(5) = 1,88$; $K_y(5) / K_y(6) = 2,40$. Однако, поскольку на устойчивость комплексов в растворе оказывают влияние много факторов (природа растворителя, центрального атома, лиганда, структурные особенности комплексов и т.д.), это соотношение точно не выполняется.

Все *комплексы* в ряду ML (M – металл, L – лиганд), ML_2 , ML_3 , ... ML_n *могут существовать* в системе *одновременно*; их соотношения зависят от концентраций металла и лиганда и от значений ступенчатых K_y . Высший комплекс ML_n образуется при высоких концентрациях лиганда. Например, при исследовании ступенчатого комплексообразования иона Hg^{2+} с ионами Cl^- (концентрация варьировалась от $1 \cdot 10^{-8}$ до 100 моль/л,) было установлено, что уже при концентрации хлорид-ионов, равной $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, в растворе полностью исчезают катионы Hg^{2+} и образуются преимущественно нейтральные частицы $[\text{HgCl}_2]$:

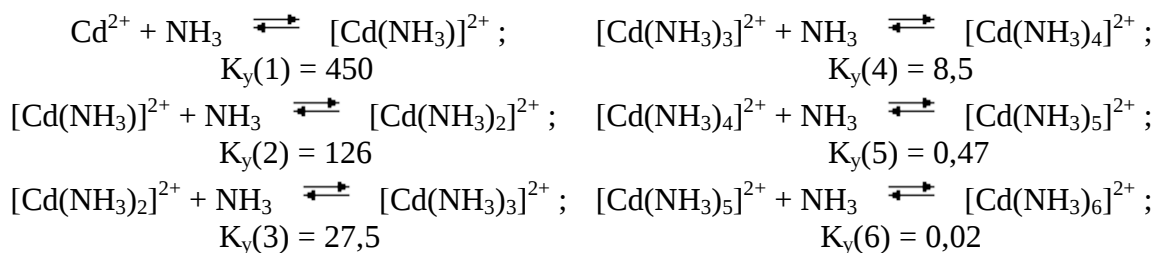


При концентрации хлорид-ионов около 0,1 моль/л в растворе присутствуют комплексы $[\text{HgCl}_2]$, $[\text{HgCl}_3]^-$ и $[\text{HgCl}_4]^{2-}$, а свыше 1 моль/л – только тетрахлоромеркурат(II)-ионы $[\text{HgCl}_4]^{2-}$, которые обладают достаточно высокой полной константой устойчивости:

$$\begin{aligned} \beta([\text{HgCl}_4]^{2-}) &= K_y(1) \cdot K_y(2) \cdot K_y(3) \cdot K_y(4) = \\ &= (1,85 \cdot 10^5) \times (3,2 \cdot 10^7) \times 14 \times 10 = 8,3 \cdot 10^{14} \end{aligned}$$

Таким образом, чем больше концентрация хлоридных ионов, тем с большим координационным числом образуется комплексное соединение. Как только будет достигнуто максимально возможное для данного комплексообразователя КЧ, образование новых комплексных соединений приостанавливается и при дальнейшем увеличении концентрации лиганда наблюдается постепенное исчезновение в растворе комплексных частиц с меньшими координационными числами.

Как правило, *ступенчатые* K_y уменьшаются по мере возрастания числа лигандов. Например, в случае взаимодействия иона Cd^{2+} с молекулами аммиака:



Среди причин закономерного уменьшения значений ступенчатых констант образования с увеличением числа лигандов прежде всего выделяют **возрастание пространственных затруднений** в размещении вокруг комплексообразователя все большего числа лигандов и электростатическое отталкивание одноименно заряженных лигандов. Однако, бывают и исключения, например, уже указанные выше хлоридные комплексы ртути(II).

Устойчивость комплексных соединений зависит от **прочности химической связи** между комплексообразователем и лигандами, поэтому в зависимости от природы Л значение β меняется в широких пределах. Результаты исследований показали, что *устойчивость* комплексных соединений в ряду комплексообразователей марганец(II) – железо(II) – кобальт(II) – никель(II) – медь(II) **увеличивается**, независимо от природы лиганда и координационного числа. Это так называемый “*естественный порядок устойчивости*”. Только в немногих случаях обнаружены отклонения от этого ряда. Расположить подобным образом другие комплексообразователи оказалось невозможным.

К важнейшим типам взаимодействия, определяющим устойчивость координационных соединений в растворах, можно отнести следующие:

1) ионное взаимодействие между лигандами и центральным ионом, а именно: ион - ионное и ион - дипольное взаимодействие, взаимная поляризация лиганда и центрального иона. Величина энергии ионного взаимодействия определяется зарядом и размерами центрального иона, а также соответствующими характеристиками лигандов (зарядами и размерами лигандов-анионов, дипольными моментами и поляризуемостью лигандов - молекул);

2) частичный перенос электронной плотности с лигандов на центральный ион (образование частично-ковалентной связи металл - лиганд). Величина этого переноса для данных лигандов определяется потенциалами ионизации центральных атомов, характеризующими в первом приближении энергию низшей

вакантной орбитали. Для двухзарядных ионов наибольшее значение имеет второй потенциал ионизации – I_2 , численно равный энергии процесса $M^{2+} + e = M^+$. Отсюда видно, что величину I_2 можно рассматривать как сродство к электрону катиона M^{2+} ;

3) частичный перенос электронной плотности в обратном направлении – с центрального иона на вакантные орбитали лигандов (образование дативной π -связи). Такой перенос возможен только с ионов, имеющих частично заполненную наружную d -оболочку;

4) изменение энергии d -орбиталей в результате действий поля лигандов различной симметрии. В результате протекания этого процесса известный вклад в устойчивость комплекса вносит энергия стабилизации кристаллическим полем лигандов (ЭСКП). Её максимальное значение наблюдается для центральных ионов с конфигурацией d^3 и d^8 (в октаэдрических комплексах) независимо от природы лиганда.

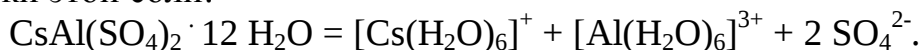
В случае полидентатных лигандов (дентатность больше 3) существенную роль играет такой фактор, как пространственная организация донорных атомов (ПОДА), а именно возможность образования нескольких пяти- и шестичленных хелатных циклов. При этом донорные атомы располагаются по вершинам, оптимальным для данного центрального иона координационного полиэдра, что в некоторых случаях связано с созданием «напряженных» конформаций молекулы (иона) лиганда. В других же случаях ПОДА в координационных полиэдрах таково, что образование координационного полиэдра ионной симметрии не связано с конформационными напряжениями.

2.2. Отличие координационных соединений от кристаллогидратов и двойных солей

При определенных условиях нейтральные молекулы, входящие в состав комплекса, например молекулы аммиака, могут быть замещены молекулами воды: $[Al(NH_3)_6]Cl_3 + 6 H_2O \leftrightarrow [Al(H_2O)_6]Cl_3 + 6 NH_3$. При этом образуются **кристаллогидраты** – кристаллические образования, в которых молекулы воды участвуют как самостоятельные единицы. Особенно легко образуются кристаллогидраты различных солей. Их состав принято изображать формулами, показывающими, какое количество кристаллизационной воды содержит кристаллогидрат. Например, кристаллогидрат $CuSO_4$ (медный купорос) содержит на одну молекулу $CuSO_4$ пять молекул воды и изображается формулой $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; кристаллогидрат сульфата натрия (глауберова соль) – формулой $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и т. д.

По своему строению **кристаллогидраты – комплексные соли**. Например, $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ является комплексным соединением $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, отщепляющим в растворе ионы $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$. Кристаллогидраты, содержащие шесть молекул воды, встречаются очень часто, например, кристаллогидраты солей $FeCl_3$, $NiCl_2$, $AlCl_3$ и др., которые согласно координационной теории, имеют строение: $[Fe(H_2O)_6]Cl_3$, $[Ni(H_2O)_6]Cl_2$, $[Al(H_2O)_6]Cl_3$. Точно также и другие кристаллогидраты следует рассматривать как комплексные соли, хотя часть их кристаллизационной воды может находиться и во внешней сфере. Например, в

торой определяется величиной Кд. Кроме того, *в растворе* любой **двойной соли** всегда имеются в большем или меньшем количестве **комплексные катионы**, что было подтверждено рентгеноструктурным анализом кристаллических образцов ряда этих солей. Например, при растворении в воде алюмоцеэиевых квасцов происходит их полная диссоциация с образованием гидратированных катионов, которые были обнаружены и в узлах кристаллической решетки этой соли:



Поэтому координационную формулу этого соединения можно записать как $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$ – гексаакваалюминий-гексааквацеэий сульфат. Двойные соли $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (карналлит) также ведут себя в растворе подобно смеси растворов двух исходных солей (раствор дает все реакции составляющих их ионов), но установление наличия в их структурах ионов $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ и $[\text{MgCl}_3]^-$ позволяет приписать им формулы комплексных соединений $\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}[\text{MgCl}_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Т.е. они занимают *промежуточное положение* между типичными комплексными соединениями и теми, которые называют двойными солями.

2.3. Термодинамические и концентрационные константы

диссоциации и устойчивости: связь между ними и экспериментальные условия их определения

Все приведенные в подразделе 2.1 константы выражены через равновесные концентрации и называются **концентрационными**. Наряду с ними существуют **термодинамические**, в выражениях которых фигурируют активности ионов:

$$K_o(\text{ML}_n) = \frac{1}{\beta_o} = \frac{a_M a_L^n}{a_{\text{ML}_n}} \quad (4)$$

$$\beta_o(\text{ML}_n) = \frac{a_{\text{ML}_n}}{a_M a_L^n} \quad (5)$$

K_o и β_o – термодинамические константы диссоциации и устойчивости ML_n ;

Таким образом, только K_o и β_o учитывают те обстоятельства, что в большинстве случаев образование комплексных соединений в растворе связано с реакцией между ионами, а закон действия масс строго применим лишь при замене концентраций активностями. Активность каждого иона связана с его концентрацией следующим выражением:

$$a = f \cdot C \quad (6) \text{ или } a = f \cdot C_b \quad (6')$$

f – коэффициент активности;

C – молярная концентрация раствора, моль/л раствора

C_b – моляльная концентрация раствора, моль/кг растворителя

Следует отметить, что только в сильно разбавленных растворах $f \approx 1$ и активность, таким образом, приближенно равна концентрации раствора ($a = C$). В более концентрированных: в случае слабых электролитов с концентрацией больше 0,1 моль/л, средней силы – больше 0,01 моль/л и сильных – больше

0,001 моль/л, коэффициент активности $f \neq 1$ и соответственно $a \neq C$. В

При изучении комплексообразования, как правило, концентрации основных компонентов изменяются в широких пределах. Поэтому **термодинамические константы принципиально могут быть получены:**

- 1) измерениями в сильно разбавленных растворах, где все коэффициенты $f \approx 1$ (применяют иногда);
- 2) определением K_d при различных значениях **ионной силы раствора** (μ): строят зависимость K_d от μ , экстраполируя её на ось ординат ($\mu = 0$) и находят K_o (рис. 1);
- 3) путем расчета средних коэффициентов ($f_{\pm}$) **по теории Дебая-Хюккеля** (применяют только к простым ионам при незначительной ионной силе):

$$\lg f_{\pm} = -Az_1z_2\sqrt{\mu},$$

где $A = -0,5117$ при $T = 298$ К (для водных растворов), Z_1, Z_2 – заряды ионов, присутствующих в растворе.

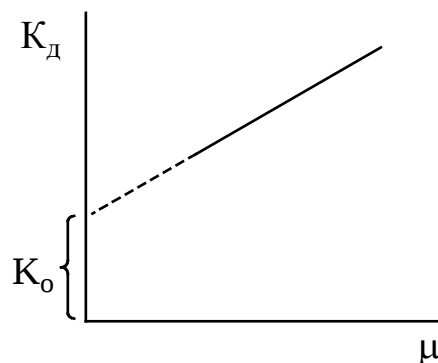


Рис. 1. Зависимость K_d от ионной силы раствора

Ионную силу раствора рассчитывают по уравнению

$$\mu = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 C_i$$

Z – заряд i -го иона; C_i – концентрация i -го иона;

Она создается путем добавления индифферентного электролита (нейтральные соли – LiNO_3 , NaNO_3 , KClO_4), не участвующего в координации.

Однако, способы определения термодинамических констант достаточно трудоёмкие, поэтому, в основном, для характеристики устойчивости комплекса используют **концентрационные**, полученные при постоянном высоком значении ионной силы раствора и низких концентрациях C_L и C_M . Это обусловлено тем, что:

1. при постоянной ионной силе активности ионов пропорциональны их равновесным концентрациям.

2. при высокой ионной силе и относительно малых значениях C_M и C_L изменением их концентраций практически можно пренебречь, при этом коэффициенты активности всех компонентов изменяются незначительно.

При выполнении данных экспериментальных условий для расчета концентрационных констант устойчивости можно пользоваться выражением (3). От термодинамических (с учетом (5) и (6)) они будут отличаться на величину множителя, содержащего коэффициенты активности f :

$$\beta_o(ML_n) = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \cdot \frac{f_{ML_n}}{f_M \cdot f_L^n} = \beta(ML_n) \cdot \frac{f_{ML_n}}{f_M \cdot f_L^n}$$

Следует отметить, что **термодинамические** K_o и β_o зависят от температуры и давления, а **концентрационные** еще и от ионной силы. Таким образом, приведенные в литературе K_d и β , как правило, являются концентрационными и

относятся только к данной ионной силе раствора, т.к. измерения всегда ведутся при постоянной и высокой μ .

Как видно из выражения (2), приведенная константа $\beta(ML_n)$ характеризует устойчивость комплекса, образующегося по реакции $M + nL \rightleftharpoons ML_n$. В реальных условиях проведения исследования на это основное равновесие накладываются побочные, сопряженные реакции, обусловленные взаимодействием с реагентами, применяемыми для создания необходимых значений pH и ионной силы растворов. При этом, исходные концентрации основных компонентов (C_M и C_L) из-за их участия в этих процессах, уменьшаются не только за счет комплексообразования. Таким образом нарушается **материальный баланс**, выражаемый уравнениями:

$$[M] = C_M - C_K \quad (7)$$

$$C_M = C_K + [M] \quad (7')$$

$$[L] = C_L - nC_K \quad (8)$$

$$C_L = nC_K + [L] \quad (8')$$

$[M]$ и $[L]$ – равновесные концентрации соли металла и лиганда, остаточные после комплексообразования (образования всех комплексных форм),

C_K – концентрация всех комплексных форм,

C_M, C_L – исходные концентрации соли металла и лиганда;

Поэтому, при определении **истинных концентрационных констант** по формулам (2, 3) недопустимо отождествление равновесных концентраций $[M]$ и $[L]$ с разностью между их исходными концентрациями и их концентрацией в комплексе (C_K). В этом случае необходимо вводить поправку на относительное содержание $[M]$ и $[L]$ в условиях эксперимента

$$[M] = (C_M - C_K) \cdot \chi_M$$

$$[L] = (C_L - nC_K) \cdot \chi_L$$

χ_M и χ_L – мольная доля стехиометрической формы компонента.

Если $[M]$ и $[L]$ рассчитываются в соответствии с материальным балансом по уравнениям (7) и (8), то найденные значения констант из (2) и (3) всегда являются **условными** и могут изменяться в зависимости от условий эксперимента.

Поскольку процесс комплексообразования в растворе является равновесным, его целесообразно характеризовать изменением энергии Гиббса (ΔG°), которое связано с термодинамической константой образования комплекса (β_o) уравнениями:

$$\Delta G^\circ = - 2.303 RT \lg \beta_o \quad (9)$$

$$\Delta G^\circ = - RT \ln \beta_o \quad (9')$$

Зная значения констант K_o или β_o , вычисленных при $T = 298K$ (ошибка в вычислении составляет $\pm 0,1$), остальные термодинамические функции (ΔH° – изменение энтальпии, тепловой эффект реакции комплексообразования при постоянном давлении, ΔS° – изменение энтропии), рассчитывают по следующим уравнениям (метод оценки отличается малой точностью):

$$\Delta H^\circ = 2,303 RT T' \frac{\lg K'_o - \lg K_o}{T' - T},$$

где K_o, K'_o – термодинамические константы диссоциации при $T = 298 K$ и T'

$$\Delta S^\circ = 2.303 R \lg \beta_0 + \frac{\Delta H^\circ}{T}, \quad \text{где } T = 298 \text{ K}$$

По известным значениям ΔH° и ΔS° вычисляют ΔG° :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (10)$$

Если в уравнения (9, 10) подставлять значения концентрационных констант, полученных при постоянных значениях μ и T (рекомендуется $\mu = 0,1$ и $T = 298 \text{ K}$), то рассчитанные величины ΔG , ΔH , ΔS , в противоположность ΔG° , ΔH° , ΔS° , будут характеризовать состояние солевого раствора определенной ионной силы.

Экспериментальную работу для определения ΔG , ΔH , ΔS выполняют следующим образом:

1. При разных температурах (не менее 4-х, с шагом 5 - 10 °C, в том числе при 298 K) определяют константы устойчивости β комплексного соединения (как правило, используется спектрофотометрический метод).

2. По полученным данным строят линейную зависимость $\ln(\beta) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ и графическим способом по тангенсу угла её наклона определяют изменение энтальпии.

3. Используя значения β при различных температурах, рассчитывают величины изменения энергии Гиббса комплекса при каждой T по уравнению $\Delta G_T = -R T \ln \beta$.

3. Приблизительно считая, что в выбранном температурном интервале тепловой эффект (ΔH) остается постоянным, оценивают величину изменения энтропии при каждой T по уравнению $\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$.

2.4. Обработка экспериментальных данных.

Диаграммы состояния и вспомогательные функции

Как видно из уравнения $\beta(\text{ML}_n) = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}][\text{L}]^n}$ (2), для определения концен-

трационной константы устойчивости (в дальнейшем для простоты она будет называться константой устойчивости) комплекса ML ($n = 1$) необходимо приготовить раствор с известными общими концентрациями C_M и C_L и измерить каким-либо способом одну из трех неизвестных равновесных концентраций $[\text{M}]$, $[\text{L}]$, $[\text{ML}]$, т.к. согласно уравнений **материального баланса** (7', 8') для реакции $\text{M} + \text{L} = \text{ML}$ будут выполняться следующие равенства:

$$C_M = [\text{M}] + [\text{ML}]$$

$$C_L = [\text{L}] + [\text{ML}]$$

Если в системе ступенчато образуются частицы ML , $\text{ML}_2 \cdot \text{ML}_n$, то исходные C_M и C_L равны сумме равновесных концентраций всех видов комплексов в растворе и непрореагировавших равновесных $[\text{M}]$ или $[\text{L}]$:

$$C_M = [\text{ML}] + [\text{ML}_2] + \dots + [\text{ML}_n] + [\text{M}] \quad (11)$$

$$C_L = [\text{ML}] + 2 [\text{ML}_2] + \dots + n[\text{ML}_n] + [\text{L}] \quad (12)$$

Выразив с учетом (2) равновесные концентрации частиц $[ML]$, $[ML_2] \cdot \dots \cdot [ML_n]$ через их общие константы β_n , $[M]$ и $[L]$, на основании (11, 12) получим математические описания (13, 14) условий **материального баланса** для C_M и C_L :

$$C_M = \beta_1 [M][L] + \beta_2 [M][L]^2 + \dots + \beta_n [M][L]^n + [M] = [M] \sum_0^N \beta_n [L]^n \quad (13)$$

$$C_L = \beta_1 [M][L] + 2 \beta_2 [M][L]^2 + \dots + n\beta_n [M][L]^n + [L] = [L] + [M] \sum_0^N n\beta_n [L]^n \quad (14)$$

Для определения равновесных концентраций частиц, участвующих в комплексообразовании, успешно применяют методы спектрофотометрии, ЯМР, ЭПР, потенциометрии, изотопного обмена и др. В основе их применения лежит взаимосвязь между физическим свойством (оптическая плотность, химический сдвиг и т.д.) и природой присутствующих в растворе соединений. Результаты

этих исследований изображают графически в виде **диаграмм состав – свойство**, на основании которых делают выводы о характере взаимодействия между компонентами.

Состав системы соль металла (M) – лиганд (L) – растворитель (S) можно представить в виде треугольника (рис. 2).

При его рассмотрении можно выделить следующие системы:

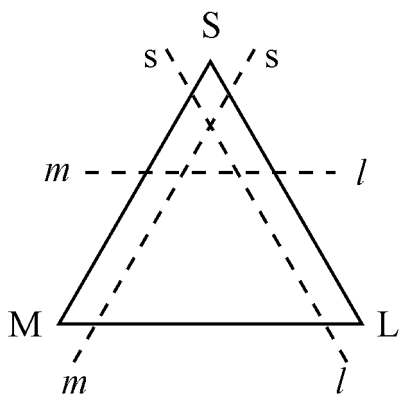


Рис. 2. Треугольник состава системы соль металла (M) – лиганд (L) – растворитель (S)

1) **разрез m–l** параллельный ребру M–L, характеризует растворы с одинаковым содержанием растворителя (S) и разным – компонентов (M) и (L), при этом сумма концентраций последних в молях сохраняется **постоянной (метод изомолярных серий)**.

2) **разрез m–s** соответствует серии растворов с постоянной концентрацией (L) и переменными концентрациями (M) и (S) (**метод сдвига равновесия по C_M**).

3) **разрез s–l** соответствует серии растворов, у которых концентрация (M) постоянная, а концентрации (L) и (S) переменные (**метод сдвига равновесия по C_L**).

Изучение этих разрезов треугольника позволяет описать любую систему со всеми возможными стехиометрическими и концентрационными соотношениями (M), (L) и (S) в растворе и на основании полученных данных судить о составе образующихся комплексов. Следует отметить, что **разрез (1)** лучше использовать при изучении систем, в которых образуется комплекс только одного состава, в то время как **использование разрезов (2, 3)** позволяет сделать вывод о составе нескольких комплексов, т.е. изучать ступенчатое комплексообразование.

При обработке результатов исследования описанных диаграмм используют приближенные **варианты графических методов** (определение точки перегиба и экстремума на кривых «состав – свойство») и **аналитическо-го – с применением вспомогательных функций** Бьеррума ($\bar{n}$), Фронеуса (Φ), мольной доли комплекса (α). Их можно применять только в случае образования в растворе **одной ядерных комплексов**, что соблюдается при исследовании разбавленных растворов.

Функция образования ($\bar{n}$) предложена Бьеррумом:

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_M} \quad (15)$$

, где C_L и C_M – исходные концентрации лиганда и соли металла в конкретном растворе серии, $[L]$ – равновесная, остаточная после комплексообразования концентрация лиганда, $C_L - [L]$ – концентрация лиганда, связанного в комплекс;

По физическому смыслу функция $\bar{n}$ является средним координационным числом (n) и может изменяться от нуля, когда комплексообразования нет (т.е. $C_L = [L]$), до предельного координационного числа (все присутствующие в растворе комплексы устойчивы, т.е. $[L] \rightarrow 0$, а значит в соответствии с (15) $\bar{n} \rightarrow n$).

Функция образования $\bar{n}$, $[L]$ и **константы устойчивости (β_i)** всех образующихся в растворе комплексов ML_n связаны между собой.

Вывод зависимости $\bar{n}$ от β_i , например, при наличии в растворе комплексов ML , ML_2 :

Запишем уравнения реакций образования комплексов ML , ML_2 и выражения для соответствующих констант устойчивости:



В соответствии с этими уравнениями и **материальным балансом** (11-14), выразим C_L и C_M через $[M]$, $[L]$ и константы β_1 и β_2 комплексов $[ML]$ и $[ML_2]$:

$$\begin{aligned} C_M &= \beta_1 [M][L] + \beta_2 [M][L]^2 + [M] \\ C_L &= \beta_1 [M][L] + 2 \beta_2 [M][L]^2 + [L] \end{aligned}$$

При подстановке полученных выражений в уравнение (15) получим:

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

После преобразования (концентрацию $[M]$ в числителе и знаменателе дроби выносим за скобки и сокращаем):

$$\bar{n} = \frac{[M](\beta_1 [L] + 2 \beta_2 [L]^2)}{[M](\beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + 1)} = \frac{\beta_1 [L] + 2 \beta_2 [L]^2}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2}$$

В общем случае при наличии в растворе комплексов ML , $ML_2 \dots ML_n$:

$$\bar{n} = \frac{\beta_1 [L] + 2 \beta_2 [L]^2 + \dots + (n-1) \beta_{n-1} [L]^{n-1} + n \beta_n [L]^n}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_{n-1} [L]^{n-1} + \beta_n [L]^n}$$

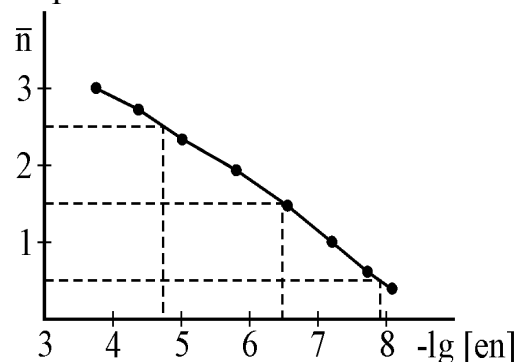
$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^n i\beta_i [L]^i}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i} \quad (16)$$

Из выражения (16) видно, что значения $\bar{n}$ зависят только от $[L]$ и **констант устойчивости** β_i . Графическая зависимость $\bar{n} = f(-\lg [L])$ называется **кривой образования** системы (рис. 3).

Графическое нахождение ступенчатых констант устойчивости $K_y(n)$

На кривой образования можно найти $K_y(n)$ всех комплексов ML , ML_2 , ..., ML_n , образующихся в растворе, если **сделать следующие допущения**:

1. при некоторой **незначительной концентрации лиганда** в растворе находятся только простейший комплекс ML ($K_y(1) = \frac{[ML]}{[M][L]}$) и несвязанные в комплекс ионы металла, равновесная концентрация которых $[M] = [ML]$. Например:



	M	+ L	= ML
C, моль/л (исходная)	2	1	-
C, моль/л (прореагировавшая)	1	1	-
[равновесная], моль/л	[M] = 1	[L] = 0	[ML] = 1

Рис. 3. Кривая образования системы $Ni(NO_3)_2$ – этилендиамин (en)– H_2O

1.1. сокращаем $[M] = [ML]$ в выражении для $K_y(1)$ и получаем $K_y(1) = \frac{1}{[L]}$; после его логарифмирования получаем $\lg K_y(1) = -\lg [L]$.

1.2. при равенстве $[M]$ и $[ML]$, с учётом (15) имеем $\bar{n} = \frac{[ML]}{[M]}$, на каждые два иона металла приходится один лиганд и $\bar{n} = 0.5$.

Таким образом, найденное на кривой образования **значение** $-\lg [L]$ **при $\bar{n} = 0.5$** численно **равно $\lg K_y(1)$** комплекса $[ML]$.

2. при увеличении концентрации лиганда, учитывая ступенчатый характер комплексообразования в растворе $ML + L = ML_2$, несвязанные ионы металла практически отсутствуют и в равновесии находятся комплексы состава как ML , так и ML_2 ; их концентрации также, как и в предыдущем случае для $[M] = [ML]$, можно принять равными $[ML] = [ML_2]$.

2.1. после сокращения $[ML] = [ML_2]$ в выражении для $K_y(2) = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}$

оно преобразовывается в $K_y(2) = \frac{1}{[L]}$, а после логарифмирования в $\lg K_y(2) = -\lg [L]$.

2.2. равенству $[ML] = [ML_2]$ с учётом (15) соответствует значение $\tilde{n} = 1.5$, так как $\bar{n} = \frac{[ML_2]}{[ML]}$, на каждые два иона металла приходится три лиганда.

Таким образом, найденное значение $-\lg[L]$ на рис. 3 при $\tilde{n} = 1.5$ численно равно $\lg K_y(2)$ комплекса $[ML_2]$.

3. в общем виде раствор с $n = \tilde{n} - 0,5$ содержит приблизительно одинаковые количества комплексов ML_{n-1} и ML_n , а это означает, что *каждая ступенчатая константа* $K_y(n) = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]} = \frac{1}{[L]_{n=\tilde{n}-0.5}}$ *соответствует точкам с $\tilde{n} = 0.5, 1.5, 2.5, 3.5$ и т. д.*

Следовательно, если значения $\tilde{n}$ находятся, например, в пределах $0.3 - 3$, то в соответствующем растворе присутствуют комплексы состава ML , ML_2 и ML_3 ; если в пределах $0,7 - 3,8$, то состава ML_2 , ML_3 и ML_4 .

С учётом того, что $-\lg K_d = pK$ (см. табл. 1), найденные на кривой образования значения $\lg K_y(1) = -\lg[L] = -\lg K_d(1)$ соответствуют $pK(1)$ комплекса ML , $\lg K_y(2) = -\lg[L] = -\lg K_d(2)$ соответствуют $pK(2)$ комплекса ML_2 , а для *комплекса наиболее сложного состава* $\lg K_y(n) = -\lg[L] = -\lg K_d(n) = pK(n)$ (см. табл. 1).

Практически, используя *метод «соответственных растворов»*, находят ряд значений $[L]$, $-\lg[L]$ и $\tilde{n}$, строят «кривую образования» и находят на ней *ступенчатые $K_y(n)$* всех комплексов, находящихся в растворе. Зная ступенчатые константы устойчивости, находят *общие* по формуле $\beta(ML_n) = K_y(1) \cdot K_y(2) \cdot \dots \cdot K_y(n)$.

Следует отметить, что *метод неприменим* в случае сильно диссоциирующих комплексов или систем с низкой концентрацией C_M , так как разность $(C_L - [L])$, а, следовательно, и $\tilde{n}$ в формуле (15), будут близки к нулю.

Если экспериментально удастся определить *равновесную концентрацию ионов металла*, например, методом потенциометрии, то для расчета констант устойчивости используют *функцию Фронеуса (Ф)*. К.Б. Яцимирский назвал (Ф) *закомплексованностью*, т.к. она характеризует глубину протекания реакции комплексообразования в растворе.

$$\Phi = \frac{C_M}{[M]} \quad (17)$$

Значение Φ может изменяться от 1 (если комплексообразование отсутствует, то $[M] = C_M$) до любого положительного числа (при условии, что все находящиеся в растворе комплексы достаточно устойчивы, $[M] \rightarrow 0$, $\Phi \rightarrow \infty$).

При $C_M = \text{const}$ увеличение C_L приводит к уменьшению $[M]$ и, в соответствии с уравнением (17), к увеличению значений Φ .

Вывод зависимости Φ от констант устойчивости $\beta_1, \beta_2 \cdot \beta_n$ при наличии в растворе комплексов $ML, ML_2 \cdot \dots \cdot ML_n$

Выразив концентрацию C_M через $[M]$, $[L]$ и β_n с использованием уравнений *материального баланса* (11, 13) и подставив её в выражение (17), получа-

ют зависимость величины функции Φ от констант устойчивости образующихся комплексов $[ML]$ $[ML_n]$, где n – количество лигандов в комплексе наиболее сложного состава:

$$C_M = [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n] + [M]$$

$$C_M = \beta_1 [M] [L] + \beta_2 [M] [L]^2 + \dots + \beta_n [M] [L]^n + [M] = [M] \sum_0^n \beta_n [L]^n$$

$$\Phi = 1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n \quad (18)$$

$$\Phi = 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i$$

Если известны **ряд значений Φ** , то **общие константы устойчивости** образующихся в растворе комплексов вычисляют **по методу Ледена**. Для этого необходимо:

1. ввести дополнительную функцию F_i (F_1 для комплекса ML), получить **уравнение (19)** путём преобразования (18) (перенести **единицу** в его левую часть и разделить всё выражение (18) на $[L]$), а затем найти **ряд значений F_1** :

$$F_1 = \frac{\Phi - 1}{[L]} = \beta_1 + \beta_2 [L] + \dots + \beta_n [L]^{n-1} \quad (19)$$

$$y = b + ax$$

Как видно из (19), при построении зависимости $F_1 = f([L])$ и экстраполяцией функции F_1 на нулевую концентрацию лиганда получают **значение β_1** (рис. 4(а)).

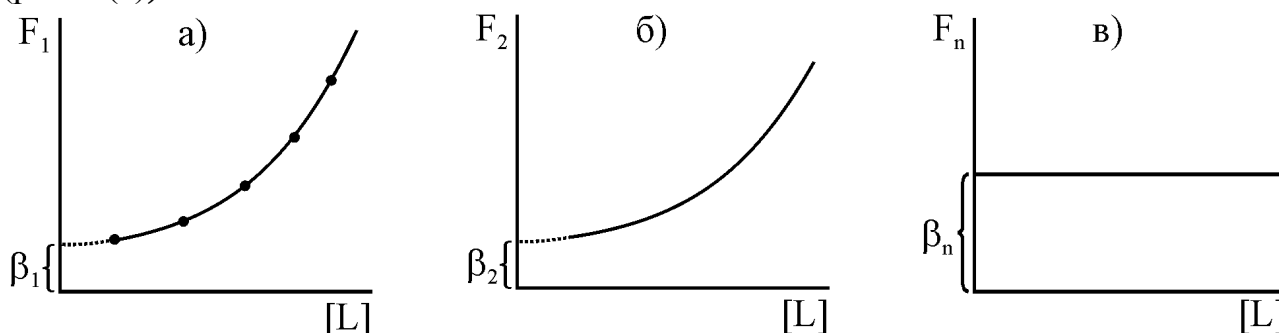


Рис. 4. Графическое определение констант β_1 , β_2 и β_n методом Ледена

Выражение (19) служит основой для расчета **остальных констант $\beta_2, \dots, \beta_n$** .

2. Так, зная **величину β_1** , необходимо ввести дополнительную функцию F_2 , **получить уравнение (19')** путём преобразования (19) (перенести **графически найденную β_1** в его левую часть и разделить все выражение (19) на $[L]$), а затем найти **ряд значений F_2** :

$$F_2 = \frac{F_1 - \beta_1}{[L]} = \beta_2 + \beta_3 [L] + \dots + \beta_n [L]^{n-2} \quad (19')$$

$$y = b + ax$$

При экстраполяции функции F_2 графической зависимости $F_2 = f([L])$ на нулевую концентрацию $[L]$ получают значение **β_2** (рис. 4б).

3. Аналогично, последовательным преобразованием уравнения (19') и построением зависимостей $F_3 = f([L])$, $F_4 = f([L])$ $F_n = f([L])$ и экстраполяцией их

на нулевую концентрацию лиганда, получают соответствующие значения констант $\beta_3, \beta_4 \dots \beta_n$.

4. Графическая зависимость F_n от $[L]$ для наиболее сложного комплекса ML_n представляет собой прямую параллельную оси абсцисс $[L]$ (рис. 4в). Все остальные функции $F_i = f([L])$ выражаются кривыми (прямыми), расположенными под углом к оси абсцисс.

Практически, готовят серию растворов с известной концентрацией C_M (сдвиг равновесия по $C_M, C_L = \text{const}$), определяют в каждом растворе $[M]$ и вычисляют Φ , а затем, по методу Ледена, все возможные константы устойчивости до получения зависимости $F_n = f([L])$ в виде прямой, параллельной оси абсцисс $- [L]$ и определяют β_n комплекса максимального состава.

Если есть возможность определить концентрации того или иного комплекса, то удобно использовать величину **мольной доли комплекса ML_n (α_n)**. Она характеризует отношение равновесной **концентрации данного комплекса $[ML_n]$** , образующегося в растворе, к общей концентрации иона металла (C_M) в растворе.

$$\alpha_n = \frac{[ML_n]}{C_M} \quad (20)$$

Если в системе присутствует **один прочный комплекс состава ML_n** , то $[ML_n] = C_M$ и, в соответствии с (20), $\alpha = 1$. Если комплекс состава ML_n в растворе **не образуется**, т.е. $[ML_n] = 0$, то $\alpha_n = 0$.

При ступенчатом комплексообразовании независимо от количества комплексов, находящихся в растворе, величина (α) **определяется для каждого комплекса**. Например:

$$\alpha_1(\text{комплекса } ML) = \frac{[ML]}{C_M}, \quad \alpha_2(\text{комплекса } ML_2) = \frac{[ML_2]}{C_M} \text{ или } \alpha_3(\text{для } ML_3) = \frac{[ML_3]}{C_M}.$$

Вывод зависимости мольной доли комплексов $ML, ML_2 \dots ML_n$ от констант их устойчивости $\beta_1, \beta_2 \dots \beta_n$

В приведенном к конкретному комплексу уравнении (20) выражаем C_M через концентрации комплексов, присутствующих в растворе ($ML \dots [ML_n]$, где n – количество лигандов в комплексе с искомой мольной долей) с использованием уравнений **материального баланса** (11, 13). Затем концентрации комплексов как в числителе, так и в знаменателе дроби выражаем через $[M]$, $[L]$ и соответствующие константы устойчивости $\beta_1 \dots \beta_n$.

Например, если в растворе существует комплекс ML , зависимость его мольной доли (α_1) от соответствующей константы устойчивости β_1 выражается уравнением (20'):

$$\alpha_1 = \frac{[ML]}{C_M} = \frac{[ML]}{[ML] + [M]} = \frac{\beta_1 [M] [L]}{\beta_1 [M] [L] + [M]} = \frac{[M] (\beta_1 [L])}{[M] (1 + \beta_1 [L])} = \frac{\beta_1 [L]}{1 + \beta_1 [L]}$$

, отсюда $\alpha_1 = \frac{\beta_1 [L]}{1 + \beta_1 [L]} \quad (20')$

В случае наличия в растворе комплексов ML, ML_2 , зависимость мольной доли ML_2 от констант устойчивости (β_1 и β_2) выражается уравнением (20''):

$$\alpha_2 = \frac{[ML_2]}{C_M} = \frac{[ML_2]}{[ML] + [ML_2] + [M]} = \frac{\beta_2[M][L]^2}{\beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + [M]} = \frac{[M](\beta_2[L]^2)}{[M](\beta_1[L] + \beta_2[L]^2)}$$

, отсюда $\alpha_2 = \frac{\beta_2[L]}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2}$ (20")

Если в растворе существуют комплексы разного состава ML , ML_2 , ML_n , **зависимость величины α_n комплекса определённого состава ML_n от соответствующих констант устойчивости (β_n)** всех комплексов выражается следующим уравнением:

$$\alpha_n = \frac{[ML_n]}{C_M} = \frac{\beta_n[L]^n}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n}$$

В зависимости от полученных экспериментальных данных для расчета констант устойчивости используют ту или иную вспомогательную функцию. Концентрацию каждого комплекса находят с использованием соответствующих констант образования. Полученные результаты представляют в виде графической зависимости $\alpha_n = f([L])$ при постоянном значении pH или $\alpha_n = f(pH)$ при постоянной концентрации лиганда (рис. 5, 6).

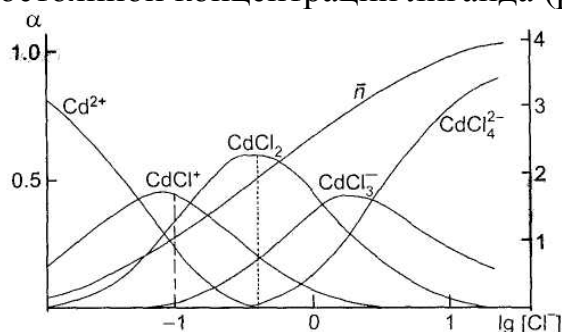


Рис. 5. Распределение комплексов в системе Cd^{2+} – Cl^- в зависимости от концентрации хлорид-ионов

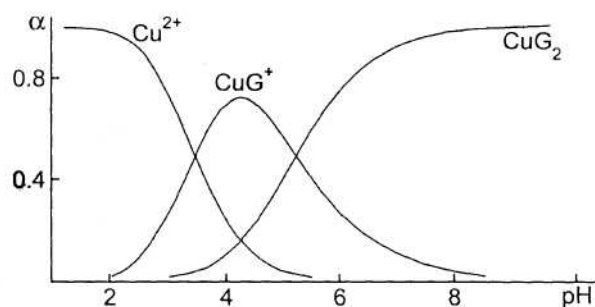


Рис. 6. Распределение комплексов в системе Cu^{2+} - аминокислотная к-та (HG) в зависимости от pH; $C(Cu^{2+}) = 0.005$ моль/л, $C(HG) = 0.01$ моль/л

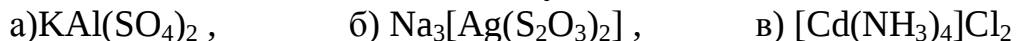
Выбор метода расчета констант устойчивости простых комплексов зависит прежде всего от того, какие данные ($\tilde{n}$, α_n , $[M]$, $[L]$) дает экспериментальное исследование. Функции $\tilde{n}$, Φ , α_n связаны между собой математическими соотношениями:

$$\alpha_n = \frac{\beta_n[L]^n}{\Phi}$$

$$\tilde{n} = \frac{\partial \lg \Phi}{\partial \lg [L]} = \tilde{n} - \frac{\partial \lg \alpha \cdot n}{\partial \lg [L]}$$

Вопросы и тесты для самоконтроля

1. Какая разница между двойными и комплексными соединениями? Написать уравнение диссоциации на ионы следующих соединений.



2. Напишите уравнения диссоциации комплексов и соответствующие выражения для ступенчатых и полных констант нестойкости и устойчивости: $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cu(CN)_4]^{2-}$, $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Mg(NH_3)_6]^{2+}$, $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$.

3. Используя величины констант устойчивости, вычислите pK ниже-приведенных комплексов и укажите, какой из них более устойчив:



4. Используя выражения для констант устойчивости (β_n) комплексов, выведите уравнения материального баланса для C_M и C_L , если в растворе существуют комплексы ML , ML_2 и ML_3 .

5. Чем отличаются истинные и условные константы устойчивости, условия их определения.

6. Какие уравнения материального баланса для выражения $M + nL \leftrightarrow ML_n$ не учитывают побочных реакций при комплексообразовании в растворе:



Какие константы будут найдены при подстановке $[M]$ и $[L]$ из выбранного варианта в соответствующие выражения для K_d и K_u :



7. Концентрационные и термодинамические константы устойчивости. Связь между ними. От каких параметров они зависят?

8. От каких параметров зависят значения термодинамических констант K_0 и β_0 : а) температура б) давление в) ионная сила

9. Каких экспериментальных условий необходимо придерживаться, чтобы значения $\beta(ML_n)$ максимально были приближены к $\beta_0(ML_n)$:

- высокие значения ионной силы и малые — C_M и C_L ;
- низкие значения ионной силы и большие — C_M и C_L ;
- постоянная ионная сила.

10. Коэффициент активности. Вычисление среднего коэффициента активности по уравнению Дебая-Хюккеля.

11. Выведите выражение, связывающее $\beta_0[ML_3]$ и $\beta[ML_3]$.

12. Экспериментальные условия получения термодинамических констант и максимально к ним приближенных концентрационных.

13. Ионная сила. Какой объём 2М раствора $NaNO_3$ необходимо внести в колбу объёмом 100 мл для создания ионной силы (μ) равной 0,5?

14. Ионная сила. Вычислить ионную силу (μ) раствора, содержащего 6 г Na_2SO_4 в 100 мл воды ($\rho = 1,053$ г/мл).

15. Термодинамические функции ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 , характеризующие комплексообразование в растворе. Связь их между собой и с константами диссоциации и устойчивости комплекса.

16. Что характеризуют значения функций ΔG , ΔH , ΔS ? Экспериментальные методы их получения.

17. Вычислите константы устойчивости комплексов состава ML и ML_2 , если известны значения ΔG^0 их образования:

$$\Delta G^0(ML) = -5135 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0(ML_2) = -1134 \text{ кДж/моль}$$

18. Перечислите важнейшие типы взаимодействия, определяющие устойчивость комплексов в растворе.

19. Диаграммы системы состава $M-L-S$. Охарактеризуйте её разрезы. Какие из них можно использовать для изучения ступенчатого комплексообразования?

20. Условия применения вспомогательных функций Бьеррума ($\tilde{n}$), Фронеуса (Φ), мольной доли комплекса (α). Физический смысл и их значения.

21. Каковы значения функции Фронеуса и мольной доли комплекса при отсутствии комплексообразования в растворе?

а) $\Phi=1$; $\alpha=1$; б) $\Phi=0$; $\alpha=0$; в) $\Phi \rightarrow \infty$; $\alpha \rightarrow 0$;

г) $\Phi=1$; $\alpha=0$; д) $\Phi=0$; $\alpha=1$.

22. При каких условиях значение функции Бьеррума равно предельному координационному числу:

а) $[L] \rightarrow 0$; б) $[L] = C_L$; в) все образующиеся в растворе комплексы устойчивы;

23. Связь вспомогательных функций с константами устойчивости β_n и равновесной $[L]$. С учетом материального баланса вывести соответствующие зависимости $\tilde{n}$ и Φ от констант устойчивости β_n и $[L]$, если в растворе образуются комплексы состава ML , ML_2 и ML_3 , а также в общем виде – при наличии комплекса состава ML_n .

24. Найдите соответствия между экспериментально определённой концентрацией (1-3) и вспомогательной функцией (а, б, в), которую в этом случае можно использовать для расчёта константы устойчивости комплекса:

1) $[L]$ 2) $[M]$ 3) $[ML]$

а) Φ б) α в) $\tilde{n}$

25. Как по кривой образования находят ступенчатые константы устойчивости комплексов. С учётом необходимых допущений выведите выражения для вычисления значений $\tilde{n}$, при которых можно графически определить соответствующие значения $K_y(n)$.

26. Какие константы находят графически по кривой образования системы:

а) ступенчатые константы устойчивости;

б) общие константы нестойкости;

в) ступенчатые константы нестойкости

г) общие константы устойчивости.

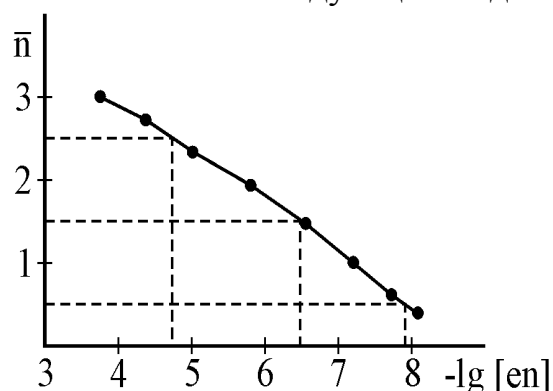
27. Определите количество и состав комплексов, существующих в растворе, если кривая образования была построена по следующим экспериментальным данным?

$\bar{n}$	0,34	0,61	1,06	1,77	2,24	2,55	3,06	3,30
$-\lg[L]$	1,229	1,699	1,319	0,943	0,723	0,559	0,35	0,194

28. Постройте кривую образования и определите все возможные константы устойчивости, используя нижеприведенные данные:

$\bar{n}$	0,34	0,61	1,06	1,77	2,24	2,55	3,06	3,30	3,77
$[L]$	0,0059	0,02	0,048	0,114	0,189	0,276	0,45	0,64	1,0

29. Комплексы, какого состава, существуют в растворе, если кривая образования имеет следующий вид:



а) ML , ML_2 , ML_3 ;

б) ML_2 , ML_3 ;

в) ML , ML_2 .

Определите константы устойчивости выбранных комплексов.

30. Какие значения принимают мольная доля комплекса (α) и функция Бьеррума ($\bar{n}$), если в системе образуется один прочный комплекс:

а) $\alpha=1$; $\bar{n}=n$; в) $\alpha \rightarrow \infty$; $\bar{n}=1$;

б) $\alpha=0$; $\bar{n} \rightarrow \infty$; г) $\alpha=1$; $\bar{n}=1$.

31. Связь мольной доли комплекса с функциями Фронеуса и Бьеррума. С учетом существования в растворе комплексов состава ML , ML_2 , ML_3 и ML_4 , выведите зависимости α_n соответствующих комплексов от функции Φ и констант устойчивости β_n .

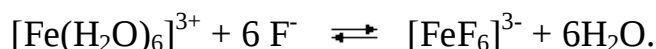
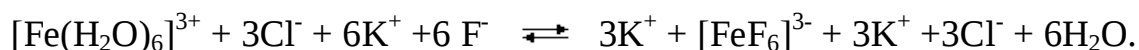
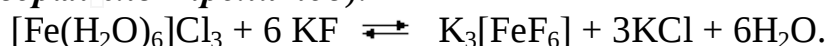
32. Покажите графическую зависимость $F_n=f[L]$ для нахождения константы устойчивости комплекса ML_2 по методу Ледена, если в растворе существуют комплексы более сложного состава.

33. Выведите все соответствующие выражения и представьте графические зависимости $F_n=f[L]$ для нахождения констант устойчивости комплексов по методу Ледена с учётом того, что наиболее сложный комплекс в растворе – ML_4 .

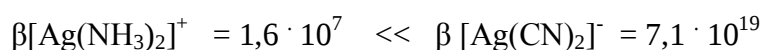
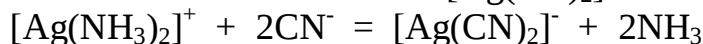
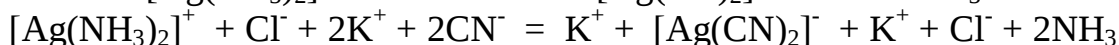
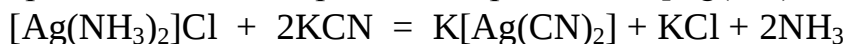
III. Типичные реакции в растворах координационных соединений

В результате первичной диссоциации координационных соединений в растворах образуются комплексные ионы, реакционная способность которых в значительной мере определяется их устойчивостью. В тех случаях, когда исходный реагент и продукт реакции относятся к комплексам, сопоставление их констант нестойкости позволяет определить направление смещения равновесия:

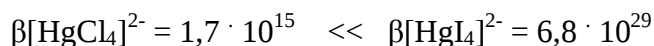
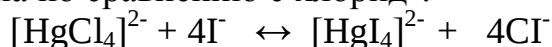
1. Диссоциация и разрушение менее прочного комплекса проходит **при образовании более устойчивого комплекса**, который имеет меньшую K_d (и соответственно большую β_n). Например, при растворении KF в желтом растворе FeCl_3 наблюдается его обесцвечивание вследствие образования прочного гексафтороферратного аниона (замещение слабо связанных с комплексообразователем молекул воды в $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ на фторид-ионы), что можно выразить уравнениями реакций согласно **правилам написания уравнений реакций в растворах электролитов**:



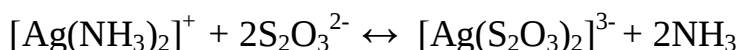
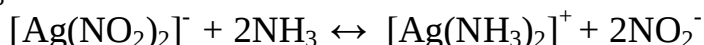
Практически необратимой является реакция образования $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$:



За счёт смещения равновесия вправо происходит образование иона $[\text{HgI}_4]^{2-}$. Его более высокая прочность обусловлена значительно большей поляризуемостью иодид-иона по сравнению с хлорид-:



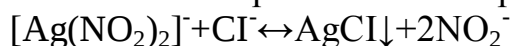
Та же тенденция лежит в основе смещения равновесий, в которых **каждый последующий комплекс** серебра **прочнее предыдущего**, а концентрация остающихся в растворе ионов Ag^+ с каждым последующим лигандом убывает в ряду NO_2^- , NH_3 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и CN^- :



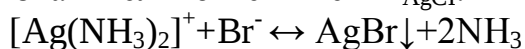
2. Разрушение комплекса происходит и **при образовании малорастворимых соединений**, если концентрация ионов комплексообразователя, образующихся при диссоциации комплексной частицы (приблизительно вычисляется

на основании $K_d[MLn]$) достаточная для достижения значения произведения растворимости (ПР) малорастворимого соединения. Так, зная **Кд комплексных ионов серебра**, рассмотренных выше, а также значение **ПР его малорастворимых галогенидов**, можно, пользуясь методикой расчетов, приведенных в примерах 1, 3, 4 (см. «Примеры решения заданий»), прийти к выводу, что:

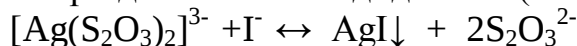
- в растворе, содержащем $[Ag(NO_2)_2]^-$, концентрация ионов Ag^+ достаточная для достижения $ПР_{AgCl}$ ($1,8 \cdot 10^{-10}$), поэтому при добавлении хлорид-ионов происходят разрушение комплекса и образование малорастворимого $AgCl$:



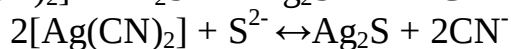
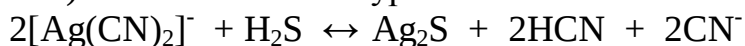
- аммиачный комплекс $[Ag(NH_3)_2]^+$ при избытке аммиака устойчив по отношению к хлорид-ионам, но разрушается при действии бромид-ионов, так как $ПР_{AgBr} = 5,3 \cdot 10^{-13}$, что значительно меньше $ПР_{AgCl}$:



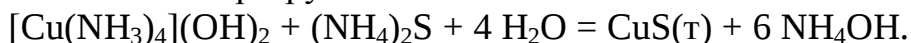
- По этой же причине тиосульфатный комплекс $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ при сравнительно небольшом избытке тиосульфат-ионов устойчив по отношению к бромид-иону, но разрушается при добавлении иодид-ионов ($ПР_{AgI} = 8,3 \cdot 10^{-17}$):



- Цианидный комплекс $[Ag(CN)_2]^-$ разрушается только при действии H_2S или растворимых сульфидов с образованием мало растворимого Ag_2S ($ПР_{Ag_2S} = 6,3 \cdot 10^{-50}$) в соответствии с уравнениями:

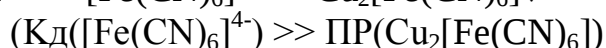
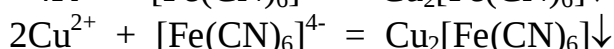
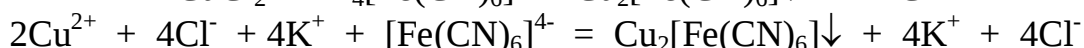
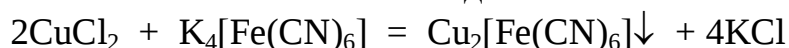


Аналогично в растворе, содержащем катионы $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, концентрация катионов Cu^{2+} , образующихся при его диссоциации ($K_d = 2 \cdot 10^{-13}$), недостаточная для достижения значения $ПР(Cu(OH)_2) = 5,6 \cdot 10^{-20}$, поэтому комплекс не разрушается при действии на него раствором $NaOH$. Однако, концентрация Cu^{2+} является достаточной для достижения $ПР(CuS) = 1,4 \cdot 10^{-36}$, так как при добавлении к раствору $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ раствора сульфида аммония образуется осадок CuS , а комплексный ион разрушается:



Сульфид-ионы связывают ионы меди в осадок, концентрация Cu^{2+} понижается, и равновесие диссоциации $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ смещается вправо, что приводит в конечном счете к разрушению комплекса.

Если $K_d[MLn] \gg ПР$ соответствующего малорастворимого соединения, то будет происходить *разрушение комплекса MLn* . Следует отметить, что малорастворимым может быть и комплексное соединение:



Следует учесть, что **при увеличении концентрации** реагента (**потенциального лиганда**) некоторые из приведенных выше равновесий претерпевают **смещение в обратном направлении**. Например:

- при добавлении водного раствора аммиака к белому осадку хлорида серебра(I) образуется устойчивый ион диамминсеребро(I), при этом осадок растворяется:



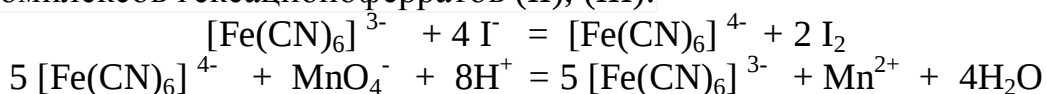
В этом случае концентрация Ag^+ , присутствующих в насыщенном растворе AgCl за счет фазового равновесия $\text{AgCl}(\text{т}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$, будет уменьшаться из-за их связывания в виде $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ с $\beta_2 = 1,6 \cdot 10^7$. В результате $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ становится меньше $\text{PP}(\text{AgCl})$, и осадок растворяется.

- из-за уменьшения PP в ряду галогенидов ($\text{PP}(\text{AgCl}) > \text{PP}(\text{AgBr}) > \text{PP}(\text{AgI})$), осадок AgBr практически хорошо растворим только в 25%-ном растворе аммиака, а AgI – только в умеренно концентрированном растворе тиосульфата натрия.

- голубой осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ($\text{PP} = 5,6 \cdot 10^{-20}$) под действием водного раствора аммиака также переходит в растворимый комплекс синего цвета, так как концентрация Cu^{2+} , присутствующих в насыщенном растворе $\text{Cu}(\text{OH})_2$ за счет фазового равновесия $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{т}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2 \text{OH}^-$, будет уменьшаться за счёт связывания Cu^{2+} в прочный комплексный катион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ с $\beta = 4,68 \cdot 10^{12}$:



3. **Разрушение комплекса** происходит также и в **результате окислительно-восстановительных реакций**, что можно продемонстрировать на примере комплексов гексацианоферратов (II), (III):



Принципиальная возможность этого определяется знаком функции энергии Гиббса ΔG° (при $\Delta G^\circ < 0$, реакция может идти в сторону образования продуктов при стандартных условиях ($T=298\text{K}$, $p=101325\text{Па}$); $\Delta G^\circ > 0$ – реакция не идёт, если $\Delta G^\circ = 0$, то реакционная система находится в состоянии химического равновесия). Следует отметить, что в реальных условиях реакция может не начинаться и при соблюдении неравенства $\Delta G^\circ < 0$ (по кинетическим причинам).

Примеры решения заданий

Пример 1

Пользуясь Кд комплексного иона, приближенно вычислите концентрацию ионов Ag^+ в 0,1 М растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ (Кд $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 6,8 \cdot 10^{-8}$):

- 1) не содержащем избытка NH_3 ,
- 2) содержащем 0,1 моль/л избыточного NH_3 .

Решение. 1) Общая концентрация $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ равна 0,1 моль/л. Полная диссоциация протекает по уравнению: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$

Обозначим диссоциированную часть $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ через x моль/л, тогда равновесные концентрации $[\text{Ag}^+]$ и $[\text{NH}_3]$ в растворе будут соответственно равны x моль/л и $2x$ моль/л. Недиссоциированную часть $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ (равновесная концентрация) равную $(0,1 - x)$, можно при весьма малом значении x (диссоциация незначительна) считать равной 0,1 моль/л. Подставляя полученные кон-

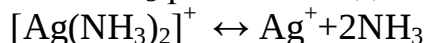
центрации $[Ag^+]$, $[NH_3]$ и $[Ag(NH_3)_2]^+$ в выражение для K_d $[Ag(NH_3)_2]^+$ получим:

$$K_d = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+} = \frac{x(2x)^2}{0.1} = 6.8 \cdot 10^{-8}, \quad 4x^3 = 6.8 \cdot 10^{-9}$$

Отсюда $x = \sqrt[3]{1.7 \cdot 10^{-9}} = 1.2 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Ответ: $[Ag^+] = 1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л

2) В присутствии избытка NH_3 равновесие диссоциации



настолько сильно смещено влево (в соответствии с принципом Ле-Шателье), что можно пренебречь концентрацией NH_3 , которая образуется при диссоциации комплекса. Из предыдущего решения 1) видно, что она составляет $[NH_3] = 2x = 2,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В присутствии избытка аммиака в растворе вклад $[NH_3]$ значительно меньше, и можно считать её равной $[NH_3] = 0,1$ моль/л. Таким образом, используя рассуждения в пункте 1), концентрация $[Ag(NH_3)_2]^+ = 0.1$ моль/л, а $[Ag^+] = x$ моль/л. В этом случае, т.е. при заведомом избытке лиганда NH_3 , K_d , выраженная через x , имеет вид:

$$K_d = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+} = \frac{x(0.1)^2}{0.1} = 6.8 \cdot 10^{-8} \quad \text{Отсюда, } x = 6,8 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Ответ: $[Ag^+] = 6,8 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Следовательно, в присутствии избытка (0,1 моль/л) NH_3 концентрация ионов Ag^+ в растворе понизилась приблизительно в $1.2 \cdot 10^{-3} / 6.8 \cdot 10^{-7} = 1700$ раз

Пример 2

Вычислите концентрацию ионов серебра в 0,05 М растворе $K[Ag(CN)_2]$, содержащим 0,01 моль/л KCN (диссоциацию считать 100 %).

K_d $[Ag(CN)_2]^-$ составляет $1 \cdot 10^{-21}$.

Решение. Полная диссоциация комплексного иона протекает по уравнению:



Обозначим его диссоциированную часть через x моль/л, тогда $[Ag^+] = x$ моль/л, с учётом низкого значения K_d комплекса, недиссоциированную часть $[Ag(CN)_2]^-$ (равновесную концентрацию) равную $(0,05 - x)$, можно при весьма малом значении x считать равной 0,05 моль/л. В присутствии избытка CN^- , создаваемого в результате диссоциации $KCN \leftrightarrow K^+ + CN^-$, равновесие диссоциации $[Ag(CN)_2]^-$ сильно смещено влево и количеством CN^- - ионов, образующихся при этом ($2x$ моль/л), можно пренебречь. Тогда $[CN^-] = C(KCN) = 0,01$ моль/л. Подставляя полученные концентрации $[Ag^+]$, $[CN^-]$ и $[Ag(CN)_2]^-$ в выражение для K_d $[Ag(CN)_2]^-$, получим:

$$K_d = [Ag^+][CN^-]^2 / [Ag(CN)_2]^-; \quad x(0.01)^2 / 0.05 = 1 \cdot 10^{-21}.$$

Отсюда: $x = 1 \cdot 10^{-21} \times 0,05 \times (0,01)^{-2} = 5 \cdot 10^{-19}$ моль/л.

Ответ: $[Ag^+] = 5 \cdot 10^{-19}$ моль/л.

Пример 3

1) Произойдет ли образование малорастворимого $AgBr$ при сливании равных объёмов 0,1 М растворов KBr и $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$, если последний содержит избыток $Na_2S_2O_3$ в количестве 0,08 моль/л?

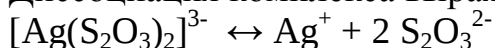
2) Произойдет ли в тех же условиях образование AgI при взаимодействии комплекса с 0,1 М раствором KI?

$$\text{ПР}_{\text{AgBr}} = 5,3 \cdot 10^{-13}, \text{ПР}_{\text{AgI}} = 8,3 \cdot 10^{-17}, K_d[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} = 1 \cdot 10^{-13}$$

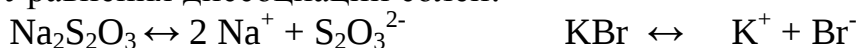
Решение (1)

При сливании равных объемов 0,1 М раствора KBr и 0,1 М раствора $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, содержащего 0,08 М избытка $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, концентрация каждого из компонентов понизится в 2 раза. Таким образом, они станут равными $C(\text{KBr}) = 0,05$ моль/л, $C(\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]) = 0,05$ моль/л, $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,04$ моль/л.

Диссоциация комплекса выражается уравнением:



Уравнения диссоциации солей:



Используя размышления *из примеров 1, 2*, концентрация $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ в 0,05 М растворе $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ будет равной 0,05 моль/л, концентрация $[\text{S}_2\text{O}_3]^{2-}$, с учётом 0,04 М избытка $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – 0,04 моль/л, а концентрация $[\text{Ag}^+] = x$ моль/л. Подставляя полученные концентрации в выражение для $K_d[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, полу-

$$\text{чим: } K_d = \frac{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot (0,04)^2}{0,05} = 1 \cdot 10^{-13}$$

Откуда $[\text{Ag}^+] = 3 \cdot 10^{-12}$ моль/л.

Так как $C(\text{KBr}) = 0,05$ моль/л, то $C_{(\text{Br}^-)} = 0,05$ моль/л. Подставляем найденные концентрации $C_{(\text{Ag}^+)}$ и $C_{(\text{Br}^-)}$ в выражение для ПР_{AgBr} , находим произведение концентрации ионов соединения AgBr и сравниваем его с ПР_{AgBr} .

$$C_{(\text{Ag}^+)}C_{(\text{Br}^-)} = 3 \cdot 10^{-12} \times 5 \cdot 10^{-2} = 1,5 \cdot 10^{-13} < \text{ПР}_{\text{AgBr}}$$

Ответ: с учётом условия выпадения осадков, AgBr не образуется.

Решение (2)

Так как концентрация раствора KI после разбавления также 0,05 моль/л, то произведение концентраций ионов соединения AgI будет равным: $C_{(\text{Ag}^+)}C_{(\text{I}^-)} = 3 \cdot 10^{-12} \times 5 \cdot 10^{-2} = 1,5 \cdot 10^{-13} \gg \text{ПР}_{\text{AgI}}$

Ответ: с учётом условия выпадения осадков, в присутствии KI равновесие сместится в направлении образования малорастворимого AgI.

Пример 4

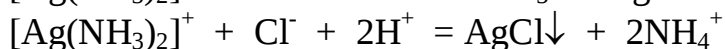
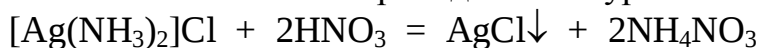
Будет ли взаимодействовать диамминсеребро(I) хлорид с азотной кислотой при сливании одинаковых объёмов их растворов одинаковых концентраций, если $K_d[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 6,8 \cdot 10^{-8}$, $\text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$. Написать молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции.

Решение. Примем исходные концентрации растворов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ и HNO_3 равными 0,2 моль/л. Тогда, при сливании равных объемов концентрации станут равными 0,1 моль/л. В этом случае $C_{(\text{Cl}^-)} = 0,1$ моль/л в соответствии с уравнением: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} \leftrightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$

В соответствии с ответом примера 1, $[\text{Ag}^+] = 1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Подставляем найденные концентрации $C_{(\text{Ag}^+)}$ и $C_{(\text{Cl}^-)}$ в выражение для ПР_{AgCl} , находим произведение концентрации ионов и сравниваем его с ПР_{AgCl} :

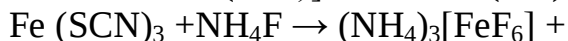
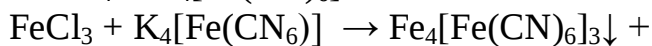
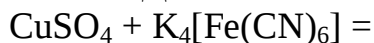
$$C_{(\text{Ag}^+)}C_{(\text{Cl}^-)} = 1,2 \cdot 10^{-3} \times 0,1 = 1,2 \cdot 10^{-4} \gg \text{ПР}_{\text{AgCl}}$$

Таким образом, диамминсеребро(I) хлорид будет взаимодействовать с азотной кислотой в соответствии приведенными уравнениями:



Вопросы для самоконтроля

1. Дописать молекулярное и написать ионное уравнение реакции:



2. Как получить указанные комплексные соединения: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$, $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$?

Написать молекулярное и ионное уравнения соответствующих реакций и объяснить причину их протекания.

3. При взаимодействии раствора $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ с раствором KCN образуется комплексная соль $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$. Написать молекулярное и ионное уравнения реакции и объяснить причину ее протекания.

4. Растворы $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ реагируют соответственно с растворами солей $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и FeSO_4 . Написать молекулярные и ионные уравнения реакций.

5. Почему действие сероводорода на раствор $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ вызывает образование осадка CuS, несмотря на малую концентрацию в растворе ионов меди? Написать уравнение реакции их взаимодействия.

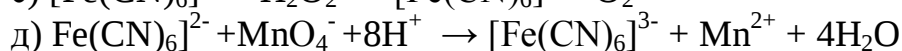
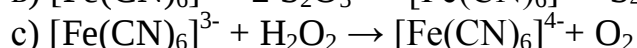
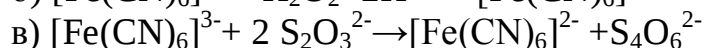
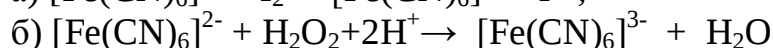
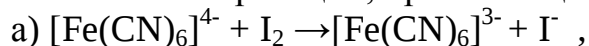
6. При действии на раствор $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ раствора KCN образуется комплексная соль $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$. Написать молекулярное и ионное уравнения реакции и объяснить причину ее протекания.

14. Вычислить концентрацию ионов серебра Ag^+ в 0,5 М растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. Константа нестойкости комплексного иона равна $6,8 \cdot 10^{-8}$.

15. При взаимодействии раствора $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ с раствором KCN образуется соль $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$. Написать уравнение реакции и объяснить причину её протекания.

16. Написать в молекулярной и ионной формах уравнение реакции между $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, протекающей с образованием осадка $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

18. Написать ионные и молекулярные уравнения окислительно - восстановительных реакций, протекающих по схемам:



и указать, какие вещества являются окислителями и какие восстановителями.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

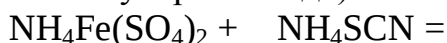
Координационные соединения. Получение и реакционная способность

Опыт 1. Ионы двойных и комплексных солей

Взять 5 пробирок. В 1-ю, 2-ю и 3-ю поместить по 3 капли железоаммониевых квасцов $(\text{NH}_4^+)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (в сокращённом виде $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), в 4-ю и 5-ю – по 3 капли раствора калий гексацианоферрата (III).

Затем:

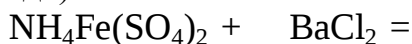
В 1-ю пробирку прибавить 2 капли р-ра NH_4SCN (отметить окраску раствора и записать уравнение реакции в молекулярном, полном и сокращённом ионно-молекулярном виде):



Наблюдения:

Для обнаружения какого иона может служить данная реакция? _____

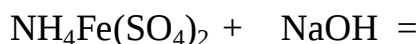
Во 2-ю пробирку прибавить 2 капли р-ра BaCl_2 (записать наблюдения и уравнение реакции в молекулярном, полном и сокращённом ионно-молекулярном виде):



Наблюдения:

Для обнаружения какого иона может служить данная реакция? _____

В 3-ю пробирку прибавить 2-3 капли р-ра NaOH и нагреть до появления запаха аммиака и появления осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (проверить pH р-ра _____ и записать уравнение реакции в молекулярном, полном и сокращённом ионно-молекулярном виде):



На какие ионы, по результатам наблюдения в трех пробирках, диссоциируют в растворе железоаммониевые квасцы? **Ответ:**

В 4-ю пробирку прибавить 2 капли р-ра NH_4SCN , **в 5-ю пробирку** прибавить 2-3 капли р-ра NaOH и проверить присутствуют ли ионы Fe^{3+} в растворе?

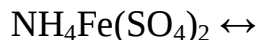
Наблюдения и ответ:

4-я : $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{NH}_4\text{SCN}$?

5-я: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{NaOH}$?

Вопрос: Произошло ли разрушение комплексного иона? Ответ объясните, учитывая, что $K_{\text{н}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = 1 \cdot 10^{-44}$, а $\text{ПР}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 3,8 \cdot 10^{-19}$

Сделайте вывод об отличии характера диссоциации двойной соли и комплексного соединения и составьте соответствующие уравнения диссоциации:



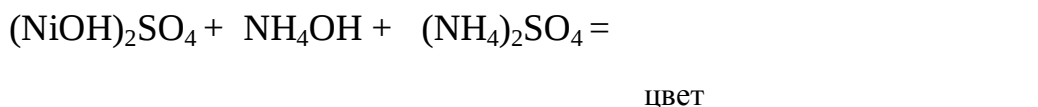
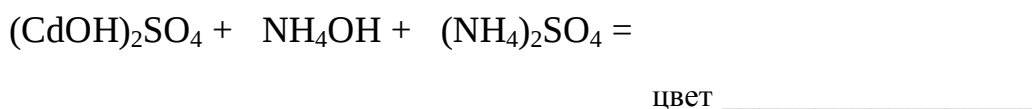
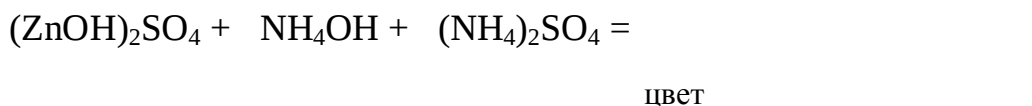
Опыт 2. Образование координационных соединений

Опыт 2.1. Образование амминных координационных соединений

В три пробирки внести по три капли растворов сульфатов цинка, кадмия, никеля, а затем в каждую прибавить 1-2 капли раствора аммиака до выпадения осадков основных солей. Записать уравнения реакций в молекулярном виде и цвет осадков.



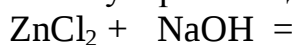
Затем в каждую пробирку добавить по каплям раствор аммиака до растворения осадков основных солей. Отметить цвет растворов и записать уравнения реакций с учётом значений КЧ: 4 (Zn^{2+}), 6 (Cd^{2+} , Ni^{2+})

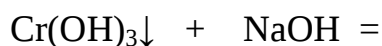
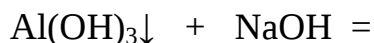
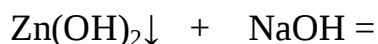
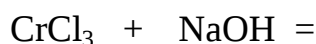


Опыт 2.2. Образование гидроксокомплексов

Взять три пробирки.

В 1-ю внести 2-3 капли соли цинка, **во 2-ю** – соли алюминия, **в 3-ю** – соли хрома (III) и прибавить в каждую по каплям раствор щёлочи до образования осадков. Затем растворить их в избытке раствора щёлочи. Написать уравнения реакций в молекулярном (для всех солей), полном и сокращённом ионно-молекулярном виде (в случае соли цинка). КЧ (Zn^{2+} , Sn^{2+}) = 4, (Al^{3+} , Cr^{3+}) = 6.

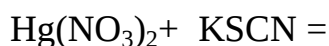




Объясните образование соответствующих гидроксокомплексов? Для ответа используйте следующие данные: $\text{PP Zn(OH)}_2 = 4 \cdot 10^{-16}$, $\text{PP Al(OH)}_3 = 1,9 \cdot 10^{-23}$, $\text{PP Cr(OH)}_3 = 5,4 \cdot 10^{-31}$, а $K_{\text{н}} [\text{Zn(OH)}_4]^{2-} = 7,08 \cdot 10^{-12}$, $K_{\text{н}} [\text{Al(OH)}_6]^{3-} = 3,8 \cdot 10^{-16}$, $K_{\text{н}} [\text{Cr(OH)}_6]^{3-} = 3,8 \cdot 10^{-15}$.

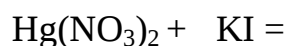
Опыт 2.3. Образование калий тетратиоцианомеркурата (II)

В пробирку к 2-3 каплям раствора соли ртути (II) добавить 4-5 капель насыщенного раствора KSCN (избыток). Записать **цвет осадка** _____ и уравнение реакции в молекулярном, полном и сокращенном ионно-молекулярном виде.

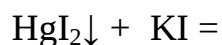


Опыт 2.4. Образование калий тетрайодомеркурата (II)

В пробирку внести 2-3 капли раствора соли Hg(II) и добавить по каплям раствор йодида калия до образования осадка. Записать уравнение реакции и отметить **цвет осадка** _____



Затем в пробирку добавить избыток раствора йодида калия до растворения осадка. Записать цвет раствора _____ и уравнение реакции в молекулярном, полном и сокращенном ионно-молекулярном виде:



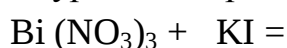
Объясните наблюдения, учитывая, что $\text{PP(HgI}_2) = 1,2 \cdot 10^{-18}$,

а $K_{\text{д}}[\text{HgI}_4]^{2-} = 5,3 \cdot 10^{-31}$.

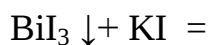
Полученный раствор **сохраните для опыта 4.4.**

Опыт 2.5. Образование калий тетрайодовисмутата(III)

К 2-3 каплям раствора $\text{Bi(NO}_3)_3$ прибавить по каплям раствор KI. Запишите уравнение реакции и **цвет** образующегося **осадка** _____.



Дополнительно добавьте к осадку несколько капель иодида калия до полного его растворения. **Отметьте цвет раствора** _____. Напишите уравнение реакции в молекулярном, полном и сокращенном ионно-молекулярном виде:

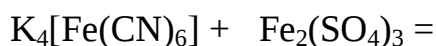


На основании эксперимента оцените величины Кд $[\text{BiI}_4]^-$ ПР (BiI_3), поставив знак < или > .

3. Обменные реакции в растворах комплексных соединений

Опыт 3.1. Реакции гексацианоферратов (II) и (III)

К 1-2 каплям раствора соли железа (III) (FeCl_3 или $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) прибавьте столько же раствора калий гексацианоферрата(II). К 1-2 каплям свежеприготовленного (почему?) раствора соли железа (II) прибавьте такой же объем калий гексацианоферрата(III). Содержимое пробирок разбавьте водой. Напишите для обоих опытов уравнения обменных реакций с образованием осадков и назовите их:



Наблюдения: _____



Наблюдения: _____

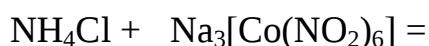
Для обнаружения каких ионов может служить реакция с $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ _____ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ _____?

Проверьте отношение осадков к раствору щёлочи. Что наблюдается?

Смешайте в отдельной пробирке по несколько капель растворов $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Меняется ли окраска при этом _____? Объясните наблюдаемое, учитывая, что $\text{Кд}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = 1 \cdot 10^{-37}$, $\text{Кд}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = 1 \cdot 10^{-44}$.

Опыт 3.2. Образование калий-натрий гексанитрокобальтата (III) и аммоний-натрий гексанитрокобальтата (III)

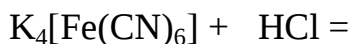
В одну пробирку внести 2 капли раствора соли калия, в другую – 2 капли раствора соли аммония. Затем в каждую пробирку прибавить по 1 капле раствора разбавленной уксусной кислоты и по 2 капли раствора натрий гексанитрокобальтата (III). Записать наблюдения _____ и уравнения реакций образования указанных координационных соединений.



Для обнаружения каких ионов можно использовать данные реакции? _____

Опыт 3.3. Образование гексацианоферратной (II) кислоты

В пробирку к 3 каплям раствора калий гексацианоферрата (II) добавить 3 капли раствора HCl(конц.). Отметить цвет осадка _____ и записать уравнение реакции.



Опыт 3.4. Образование медь (II) гексацианоферрата (II)

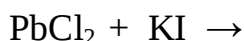
В пробирку к 3 каплям раствора сульфата меди прибавить 2 капли раствора калий гексацианоферрата(II). Что наблюдается? _____. Написать уравнение реакции.



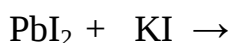
4. Устойчивость координационных соединений

Опыт 4.1. Образование калий тетрайодоплюмбата (II) и его разрушение.

В пробирку внести 2-3 капли раствора соли свинца (II) и добавить раствор йодида калия. Написать уравнение реакции и **отметить цвет** полученного осадка _____



К осадку по каплям при перемешивании прибавить раствор йодида калия до полного его растворения и отметить цвет раствора _____. Написать уравнение реакции образования комплексного соединения свинца:



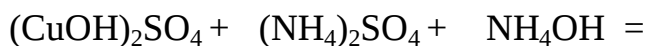
В полученный раствор добавить по каплям дистиллированную воду до выпадения осадка. Записать его цвет _____ и уравнение реакции разрушения комплексного соединения свинца:



Сделать вывод об устойчивости комплексного иона $[PbI_4]^{2-}$, если $K_n[PbI_4]^{2-} = 1,42 \cdot 10^{-4}$ и $PP(PbI_2) = 7,74 \cdot 10^{-9}$.

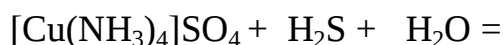
Опыт 4.2. Образование тетраамминмедь (II) сульфата и его разрушение.

К 3 каплям раствора сульфата меди прибавить 2 капли аммиака. Наблюдать выпадение осадка основной соли. Затем по каплям прибавить избыток раствора аммиака. Что наблюдается? _____. Написать уравнения реакций.



Полученный раствор разделить на две пробирки.

В первую прибавить 3-5 капель сероводородной воды. Что наблюдается? _____. Написать уравнение реакции.



Объясните наблюдаемое, учитывая, что $\text{PP}_{\text{CuS}} = 8,5 \cdot 10^{-45}$, а $K_{\text{д}}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 2,2 \cdot 10^{-13}$

Во вторую пробирку добавить концентрированный раствор гидроксида натрия. Что наблюдается? _____.

Написать уравнение реакции



Объясните наблюдаемое, учитывая, что $\text{PP}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 2,2 \cdot 10^{-20}$, а $K_{\text{д}}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 2,1 \cdot 10^{-13}$.

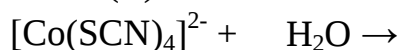
Опыт 4.3. Образование и оценка устойчивости тиоцианатного комплекса Со (II)

К двум каплям концентрированного раствора соли Со (II) прибавить восемь капель насыщенного раствора тиоцианата аммония или несколько кристаллов твёрдой соли и добавить 4-5 капель этилового спирта. Что наблюдается? _____. Написать уравнение реакции образования комплекса в молекулярном, полном и сокращённом ионно-молекулярном виде:



Полученный раствор разделить на две части (пробирки 1 и 2).

В первую прибавить воду (сильно разбавить) и взболтать. Что наблюдается? Написать сокращённо-ионное уравнение реакции образования тетрааквакобальт (II) катиона:



На основании окраски раствора в присутствии органического растворителя и в разбавленном растворе **сделать вывод об устойчивости иона** $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$:

Во вторую пробирку прибавить несколько капель раствора HCl (конц.) и взболтать. Что наблюдается? _____. Написать уравнение реакции образования тетратиоцианокобальтовой кислоты и

сделать вывод об её устойчивости и растворимости в органическом растворителе по сравнению с соответствующей солью.

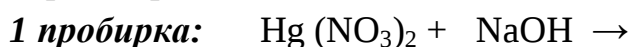


Вывод:

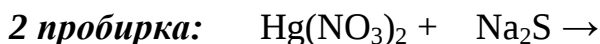
Опыт 4.4. Определение продуктов разложения калий тетрайодомеркурата(II)

Предварительно проделайте опыт (реакции на ион Hg^{2+}).

Налейте в **две пробирки** по 1-2 капли раствора нитрата ртути (II) и прибавьте в первую 1-2 капли раствора щелочи, во вторую – столько же раствора сероводородной воды (или сульфида натрия). Отметьте цвет образующихся малорастворимых соединений и запишите уравнения реакций.

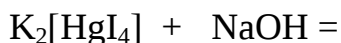


цвет _____

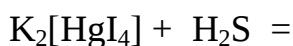


цвет _____

Полученный в **опыте 2.4** раствор **калий тетрайодомеркурата(II)** разделите на **две пробирки**. В **1-ю** добавьте несколько капель раствора щелочи, а **во 2-ю** – сероводородной воды. Запишите уравнения реакций и объясните полученные данные, если $\text{PP}(\text{Hg}(\text{OH})_2) = \sim 10^{-26}$, $\text{PP}(\text{HgS}) = \sim 10^{-53}$, а $\text{K}_\text{H}[\text{HgI}_4]^{2-} = 5,3 \cdot 10^{-31}$



Наблюдения:



Наблюдения:

5. Окислительно-восстановительные реакции в растворах координационных соединений

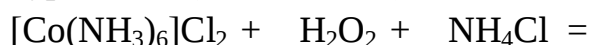
Опыт 5.1. Окисление аммиаката $\text{Co}(\text{II})$

Внести в пробирку 2-3 капли раствора соли кобальта (II), столько же хлорида аммония и 4-6 капель раствора аммиака. **Отметить цвет** образовавшегося раствора аммиаката кобальта (II)_____. Составьте уравнение реакции в молекулярном, полном и сокращённо ионно-молекулярном виде ($\text{KЧ } \text{Co}^{2+} = 6$).



К полученному раствору добавить 5-6 капель раствора H_2O_2 и нагреть. Как изменится цвет раствора вследствие окисления $\text{Co}(\text{II})$ в $\text{Co}(\text{III})$?
_____.

Написать уравнение реакции и расставить коэффициенты методом полуреакций (КЧ $\text{Co}^{3+} = 6$):



1-полуреакция:

2-полуреакция:

Суммарно:

5.2. Окисление калий гексацианоферрата (II)

Налить в пробирку 2-3 капли раствора KMnO_4 , подкислить его 2-3 каплями 2н раствора H_2SO_4 и добавить 5 капель раствора калий гексацианоферрата (II). Что наблюдается? _____

Написать уравнение реакции и расставить коэффициенты методом полуреакций, принимая во внимание, что MnO_4^- восстанавливается до Mn^{2+} .



1-полуреакция:

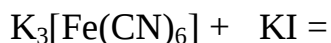
2-полуреакция:

Суммарно:

5.3. Восстановление калий гексацианоферрата (III)

Налить в пробирку 3-5 капель раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и столько же KI . Добавить 2-3 капли 2н раствора H_2SO_4 и 4-5 капель бензола. Смесь взболтать и дать отстояться. В какой цвет окрашивается слой бензола и чем он обусловлен? _____

Написать уравнение реакции и расставить коэффициенты методом полуреакций:



1-полуреакция:

2-полуреакция:

Суммарно:

Подпись руководителя практикума-----

IV. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРЕ

4.1. Электронные спектры и основной закон светопоглощения

Как отмечалось выше, в основе любого метода изучения комплексообразования в растворе лежит исследование диаграмм состав – свойство. В фотометрическом методе в качестве свойства измеряется оптическая плотность раствора (A), которая связана с концентрацией вещества, поглощающего свет, **уравнением Бугера - Ламберта - Бэра**:

$$A = \varepsilon C l \quad (21)$$

, где C – концентрация вещества, моль / л

l – толщина слоя раствора, см

ε – молярный коэффициент светопоглощения при длине волны λ , численно равен оптической плотности 1М раствора при толщине слоя в 1см

Отклонения от закона (ΔA) могут быть обусловлены погрешностями прибора или изменением состава раствора за счет образования других частиц, например, полимеров или ионных пар по мере увеличения концентрации одного из реагентов, наличия в растворе посторонних анионов и катионов, способных связывать M и L в другие комплексы, влияния рН среды, если L – анион слабой кислоты. **Значительное отклонение** от закона наблюдается при разбавлении растворов неустойчивых комплексных соединений чистым растворителем и раствором лиганда .

Коэффициент ε характеризует природу вещества и не зависит от объема раствора, толщины слоя и интенсивности освещения и является наиболее важной объективной характеристикой чувствительности фотометрического определения. Его значения в области максимума полосы поглощения для различных окрашенных соединений сильно отличаются – от $\varepsilon \approx 10$ до 10^4 и 10^5 .

Рассчитанная по уравнению (21) величина ε является чаще всего лишь средней, т.к. для получения **истинной величины ε_λ** необходимо, чтобы:

1. при λ , на которой измеряется A , поглощал только комплекс;
2. была известна концентрация комплекса $[ML_n]$,
тогда $A_{[ML_n]} = \varepsilon_{ML_n} \cdot [ML_n] \cdot l$
3. реакция комплексообразования протекала практически до конца, тогда $[ML_n] = C_M$ и ε_λ можно рассчитывать по уравнению $A_{[ML_n]} = \varepsilon_{ML_n} \cdot [ML_n] \cdot l$ в соответствии с п.2;

Для смесей нескольких окрашенных соединений, не взаимодействующих друг с другом, соблюдается **аддитивность** оптической плотности:

$$A_{\text{общ}} = A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_n \quad (22)$$

С учётом выражения (21), получаем:

$$A_{\text{общ}} = (\varepsilon_1 C_1 + \varepsilon_2 C_2 + \varepsilon_3 C_3 + \dots + \varepsilon_n C_n) l .$$

Спектрофотометрическое исследование реакций комплексообразования в растворе начинается с изучения **электронных спектров поглощения**. Для их записи используют спектрофотометры, которые позволяют работать в диапазо-

не длин волн ближней УФ (200 – 350 нм ; 50 000 – 28 570 см⁻¹) и видимой (350 – 800 нм ; 28 570 – 12 500 см⁻¹) областях (табл. 2).

Таблица 2. Диапазоны в видимой части спектра

Название области	Диапазон	
	ν , см ⁻¹	λ , нм
Красная	14000 – 16000	714 – 625
Желтая	18000	556
Зеленая	20000	500
Голубая(синяя)	21000 – 25000	476 – 400
Фиолетовая	>25000	<400

Спектр поглощения представляет собой график зависимости $\epsilon = f(\lambda)$, $A = f(\lambda)$ или $A = f(\nu)$, где ν – волновое число – показывает число волн λ в 1 см ($\nu(\text{см}^{-1}) = 1/\lambda(\text{см})$ или $\nu(\text{см}^{-1}) = 10^7/\lambda(\text{нм})$). При построении спектров в указанных координатах полосы поглощения оказываются симметричными, их контур может быть описан математическим уравнением и они характеризуются тремя основными параметрами: положением максимума полосы (b), высотой максимума ($\epsilon_{\text{max}} = \alpha$) и эффективной шириной (2δ) (рис. 7).

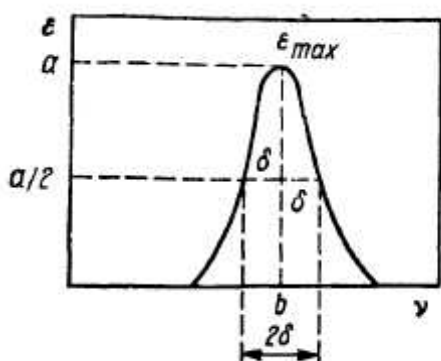


Рис. 7. Основные характеристики полосы в электронном спектре поглощения

Каждая полоса в видимой или УФ - области спектра соответствует определенному электронному переходу.

Выделяют следующие типы переходов:

1. **d-d – переходы** между расщеплёнными полем лигандов d - уровнями центрального атома. Соответствующие полосы наблюдаются в ближней ИК, видимой и ближней УФ областях спектра и характеризуются низкой интенсивностью ($\epsilon = 1 - 50$).

2. Переходы с молекулярных орбиталей (МО), локализованных в основном на лигандах, на орбитали атома металла (и наоборот). Такие полосы характеризуются, как правило, высокой интенсивностью ($\epsilon = 10^3 - 10^4$) и называются **полосами переноса заряда** с лиганда на металл и наоборот.

3. **Интралигандные переходы** – переходы электронов с одной орбитали лиганда на другую. Полосы переноса заряда и интралигандные наблюдаются в основном в УФ, реже в видимой областях спектра.

4.2. Выбор оптимальных условий изучения равновесий реакций

комплексообразования

Обязательным условием изучения реакций комплексообразования спектрофотометрическим методом является выбор таких концентраций растворов реагирующих компонентов М и L, в пределах которых **соблюдается основной закон светопоглощения**, т.е. графическая зависимость

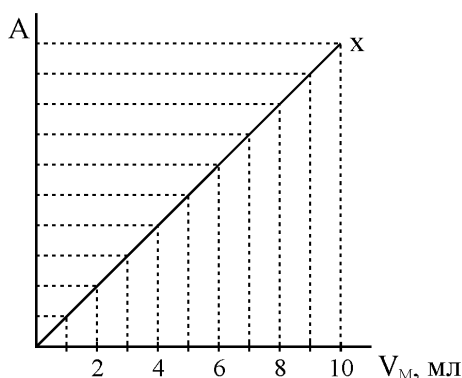


Рис. 8. Графическая зависимость $A = f(V_M(V_L))$

A от концентрации C_M (C_L) или V_M (V_L) с учетом (21) выражается прямой, проходящей через начало координат (рис. 8).

Надежная информация может быть получена только в случае правильного подбора условий образования комплексных частиц (рН среды, концентрация реактива, устойчивость светопоглощения во времени, температура и т.д.) и условий измерения оптической плотности.

Вначале делают предварительные выводы об образовании комплексов в растворе, для чего записывают спектры поглощения соли металла, лиганда и их смесей, взятых в различных соотношениях. **При наличии комплексообразования** в растворе в спектрах смесей по сравнению с исходными компонентами могут наблюдаться *следующие изменения*:

1. оптическая плотность раствора соли металла в присутствии лиганда увеличивается (**гиперхромный эффект** (рис. 9), уменьшается (**гипохромный эффект**) или появляются новые полосы поглощения.

2. смещаются максимумы полос поглощения, наблюдаемые в спектрах соли металла или лиганда (красный, или **батохромный** – сдвиг в сторону больших λ , синий, или **гипсохромный** – сдвиг в сторону меньших λ) (рис. 10).

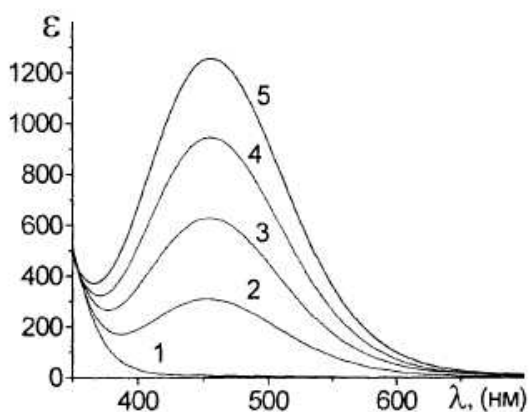


Рис. 9. Спектры поглощения водных растворов (рН = 1), содержащих: $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и KSCN : 0 (1), $5 \cdot 10^{-4}$ (2), $1 \cdot 10^{-3}$ (3), $1.5 \cdot 10^{-3}$ (4), $2 \cdot 10^{-3}$ (5) моль/л

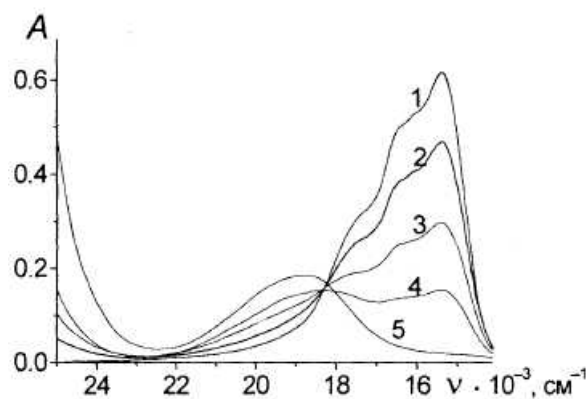


Рис. 10. Спектры поглощения спиртовых растворов, содержащих: $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л CoCl_2 и гидразид бензойной кислоты: 0 (1), $1 \cdot 10^{-2}$ (2), $1.5 \cdot 10^{-2}$ (3), $2 \cdot 10^{-2}$ (4), $5 \cdot 10^{-2}$ (5) моль/л

На основании спектров определяют область максимального поглощения света комплексом – **оптимальную(рабочую) длину волны λ_{max}** , при которой будет проведено исследование комплексообразования.

Так, если комплекс имеет полосу поглощения при λ , на которой компоненты M или L в свободном состоянии не поглощают, то её максимум соответствует λ_{max} . Если же полоса поглощения комплекса значительно перекрывается полосой поглощения M или L , то измерения проводят в той части спектра, где **различия коэффициентов поглощения** комплекса и дополнительно поглощающего компонента **максимальны**.

При измерении оптической плотности в видимой части спектра раствор помещают в стеклянные кюветы, в УФ области – в кварцевые. При фотометрических измерениях необходимо подбирать концентрацию растворов и толщину

куветы таким образом, чтобы крайние значения A изменялись в интервале от 0.1 до 1.5, т.к. вне этих пределов значительно увеличивается ошибка измерения.

Так как, *большинство лигандов являются слабыми кислотами* (H_nL , где n – основность), способными наряду с комплексообразованием, участвовать в кислотно – основных равновесиях ($L + H^+ \rightleftharpoons HL^+$) *необходимо установить* наиболее благоприятную для комплексообразования *область рН*, при которой исследуемый ион металла полностью находится в виде комплекса или преобладает определенная форма комплексного соединения (в случае ступенчатого комплексообразования).

С этой целью готовят серию растворов с постоянной концентрацией центрального атома и некоторым постоянным избытком лиганда; в серии изменяется только рН раствора. Обычно *для создания рН используют буферные растворы*, при выборе которых необходимо следить, чтобы ионы металла не реагировали с компонентами буферного раствора. Далее измеряют оптическую плотность приготовленной серии растворов и *строят график $A - рН$* (рис. 11).

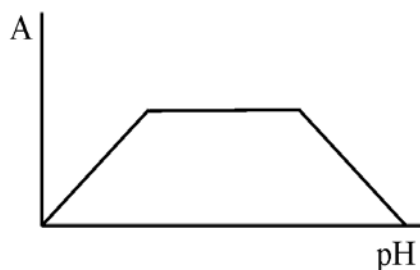


Рис. 11. Графическая зависимость $A = рН$

Место перехода кривой к горизонтальному участку указывает на оптимальное значение рН для образования комплекса, которое следует соблюдать при приготовлении серии растворов.

При этом следует учитывать, что:

1) при исследовании *в сильнокислых растворах*, комплексы металлов с анионами слабых кислот обычно не образуются или образуются не полностью, так как H^+ -ион, обладая значительным сродством к анионам слабой кислоты (L^-), разрушает эти комплексы: $ML + H^+ \rightleftharpoons HL + M$;

2) *при увеличении рН среды* растет концентрация ионов лиганда (L^-), что может привести к образованию комплексов с большим числом координируемых лигандов (например ML , ML_2 , и ML_3 при рН равных 2, 5, 10). Если лиганд является одноосновной кислотой, то состав таких комплексов можно определить при исследовании серий, в пределах которых рН будет постоянным, но при переходе от одной серии к другой будет увеличиваться. При этом положение максимума на диаграмме « $A - состав$ » в пределах каждой серии должно сохраняться, что часто бывает в узких пределах рН.

3) *Повышение рН* может привести к гидролизу центрального иона при небольшой прочности комплекса. В этом случае для предотвращения гидролиза M^{n+} в раствор вводят второй маскирующий лиганд (X), образующий с M^{n+} комплекс MX_p :



Лиганд (X) необходимо выбирать с таким расчетом, чтобы комплекс MX_p был средней прочности. Обусловлено это тем, устойчивый MX_p сдвигает влево вышеприведенное равновесие, а непрочный MX_p не устраняет гидролиз.

Следует учесть, что концентрация лиганда (X) должна значительно превышать C_M , чтобы во всех опытах серии её можно было считать постоянной.

Необходимо предварительно выяснить, какова **устойчивость оптической плотности** раствора комплекса **во времени**. Для этого измеряют (A) одного и того же раствора через определенные промежутки времени (τ) и строят график зависимости $A = f(\tau)$, по которому выбирают тот интервал времени, где оптическая плотность остается практически постоянной.

Для получения воспроизводимых результатов в качестве исходного раствора соли металла лучше всего брать нитрат или перхлорат, поскольку хлориды и сульфаты многих металлов нередко имеют комплексный характер и диссоциируют неполностью, что затрудняет взаимодействие между катионом и L. При увеличении концентрации соли в условиях серии уменьшается степень её диссоциации, что может вызвать изменение C_M и состояние в растворе одного из компонентов. В результате этого даже при полном отсутствии взаимодействия между взятой солью металла и исследуемым L свойства растворов будут изменяться не прямо пропорционально изменению концентрации и на кривых «состав – A(ΔA)» могут возникнуть **«ложные» минимумы или максимумы**.

Для двухкомпонентных систем (ион металла – лиганд) спектрофотометрические исследования проводятся для серий растворов, в которых так или иначе изменяются общие концентрации компонентов C_L или C_M . В зависимости от характера их изменения различают следующие экспериментальные методы:

1). **Метод Остромысленского - Жоба** или метод **изомолярных серий** (изменяются соотношения $C_L:C_M$ при постоянной ($C_L + C_M$) – разрез m-l на рис. 2.

2). **Метод Бабко** или стехиометрического разбавления (при постоянном соотношении $C_L : C_M$ и различных концентрациях C_L и C_M)

3). **Метод молярных отношений** или сдвига равновесия (концентрация C_M постоянна, а C_L увеличивается, или наоборот) – разрезы m-s и l-s на рис. 2.

4). **Метод Бьеррума** или соответственных растворов (концентрация C_M в пределах одной серии постоянна, C_L увеличивается, а в каждой серии C_M отличается в 2-3 раза).

Окончательное заключение о составе и устойчивости образующихся в растворе комплексов делают, как правило, после сопоставления данных, полученных разными методами.

4.3. Экспериментальные методы определения состава, устойчивости и молярных коэффициентов светопоглощения окрашенных соединений

4.3.1. Метод изомолярных серий Остромысленского - Жоба и виды изомолярных кривых

Метод Остромысленского - Жоба основан на измерении оптической плотности изомолярной серии растворов и построении соответствующей диаграммы состав – оптическая плотность (A). В пределах данной серии суммар-

ная концентрация растворов соли металла (М) и лиганда (L) остается постоянной и называется концентрацией изомолярной серии:

$$C_L + C_M = \text{const} \quad (23)$$

Для соблюдения этого условия поступают следующим образом:

1. Готовят исходные растворы соли металла и лиганда ($C_L = C_M$) с постоянной ионной силой.

2. Смешивают растворы в антибатных объемных соотношениях так, чтобы суммарный объем ($V_{\text{общ}}$) оставался постоянным:

$$V_M + V_L = V_{\text{общ}} = \text{const} \quad (24)$$

Например, если $V_{\text{общ}} = 10$ мл, то $V_M : V_L = 1:9, 2:8, 3:7$ и т.д.

3. Измеряют оптическую плотность серии при λ , выбранной на основании исследования спектров поглощения растворов L, M и их смесей. По полученным данным строят диаграмму состав – A или ΔA , которая называется **кривой изомолярной серии** (рис.12(б)).

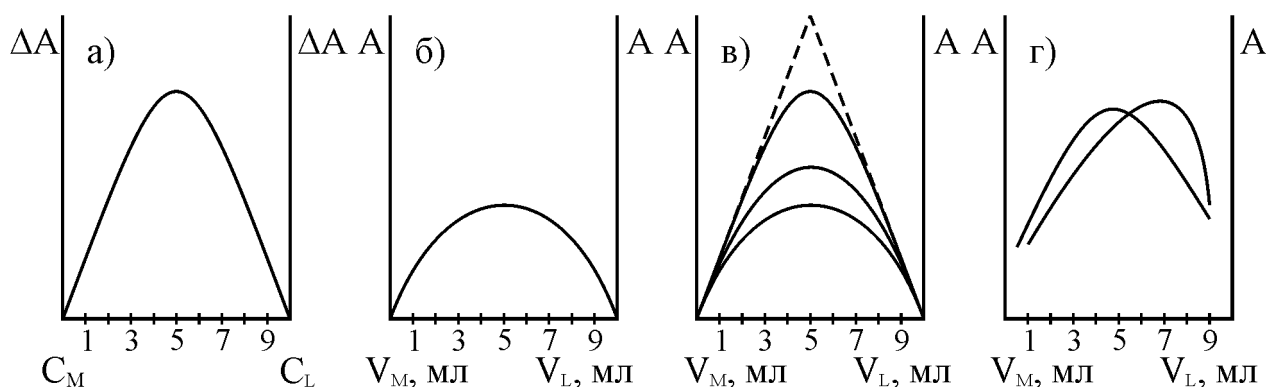


Рис. 12 (а-г). Виды кривых изомолярных серий

Если при данной λ поглощает свет не только комплекс ML_n , но и раствор L или M, тогда на оси ординат в диаграмме откладывают не экспериментально полученное значение $A_{\text{общ}}$, а в соответствии с уравнением (22) разницу ΔA :

$$A_{ML_n} = \Delta A = A_{\text{общ}} - A_M(A_L) \quad (25)$$

$A_{\text{общ}}$ – суммарная оптическая плотность всех компонентов раствора;

$A_M(A_L)$ – оптические плотности растворов компонентов M и L при концентрациях, равных концентрациям в исследуемой изомолярной серии;

Для того, чтобы определить A_M или A_L готовят вспомогательную изомолярную серию, которая содержит необходимые объемы M или L и растворитель, чтобы выполнялось условие (24). Если $V_{\text{общ}} = 10$ мл, то $V_M(V_L) : V_{\text{р-ля}} = 1:9, 2:8, 3:7$ и т.д. Измеряют оптическую плотность, по формуле (25) рассчитывают ΔA и строят диаграмму состав – ΔA (рис.12(а)).

Несмотря на то, что исследуемые растворы серии являются трехкомпонентной системой (M–L–S), в методе изомолярных серий количество растворителя (S) постоянно, поэтому эта система рассматривается как двухкомпонентная и состав её определяется только содержанием M и L.

Изомолярные кривые могут иметь различную форму в зависимости от устойчивости комплекса и его спектрофотометрической характеристики. Если в

системе образуется очень устойчивый комплекс, то на диаграмме имеется **один резко выраженный максимум** (рис. 12(а)). Получение **размытого максимума** (рис. 12(б)) обусловлено тем, что в системе образуются либо один неустойчивый комплекс, который в значительной мере распадается на исходные компоненты (неблагоприятные условия t , pH и т. д.) или несколько близких по оптическим свойствам устойчивых комплексов.

Для установления причины исследуют несколько изомолярных серий с разной суммарной концентрацией ($C_L + C_M$). Если при этом получают серию кривых, положение максимумов которых совпадает, то образуется один неустойчивый комплекс (рис. 12(в)). Следует отметить, что **четкость максимума** увеличивается при росте ($C_L + C_M$) и его **точное положение определяют экстраполяционным методом**: через начальные точки (М и L) обеих ветвей кривой проводят прямые линии, продолжая их до взаимного пересечения (точка X). Совпадение проекций этой точки и максимума экспериментальной кривой на ось абсцисс однозначно свидетельствует об образовании в растворе одного комплекса (рис. 12(в)). При образовании в растворе ряда комплексов, вследствие того, что в разбавленных растворах легче образуются ML , а при увеличении концентрации могут образоваться ML_n , на диаграмме наблюдается изменение положения максимума в зависимости от концентрации ($C_L + C_M$) (мигрирующий максимум) (рис. 12(г)).

Определение состава комплекса по изомолярной кривой

Положение максимума на кривой зависит только от состава комплекса. Если в системе образуется только один комплекс и реакция комплексообразования описывается уравнением $mM + nL \rightleftharpoons M_mL_n$, то, с учетом зависимости $A = [M_mL_n] \cdot \varepsilon_{ML_n} \cdot l$, увеличению оптической плотности на диаграмме соответствует рост концентрации комплекса.

Исходя из условий изомолярной серии ($V_M + V_L = \text{const}$, $C_L = C_M$), максимальная концентрация $[M_mL_n]$ будет при таких соотношениях объемов V_M и V_L , которые отвечают стехиометрическим коэффициентам m и n в комплексе:

$$\frac{n}{m} = \frac{[L]}{[M]} \quad (26)$$

Соотношение V_L/V_M находят проекцией точки максимума на ось абсцисс (рис. 12(в)) и получают соотношение $m : n$ реагирующих компонентов. Не имея информации о величине m нельзя определить состав многоядерных комплексов. Если комплекс одноядерный, т.е. $m = 1$, уравнение (26) приобретает вид:

$$n = \frac{[L]}{[M]} = \frac{V_L}{V_M} \quad (27)$$

n – значение координационного числа;

V_L , V_M – объемы М и L в точке максимума изомолярной кривой;

$[M]$ и $[L]$ – концентрации раствора соли металла и лиганда в точке максимума изомолярной кривой;

Концентрации $[M]$ и $[L]$ рассчитывают по формулам:

$$[M] = \frac{C_M V_a}{V_o} \quad (27')$$

$$[L] = \frac{C_L V_a}{V_o} \quad (27'')$$

C_M и C_L – исходные концентрации, моль/л;

V_a – объем аликвоты в данной колбе, мл;

V_o – общий объем изомолярной серии, мл;

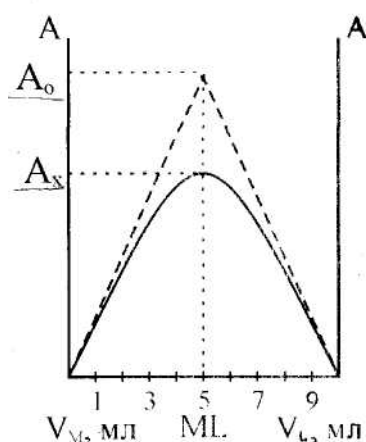


Рис. 13. Влияние диссоциации комплекса на диаграмму состав – свойство

С учетом (26), состав изомолярной серии на диаграмме можно выразить через объёмы (V) реагирующих веществ (рис. 11(б-г)).

Если в растворе образуется один комплекс ML_n , то в присутствии избытка одного из компонентов (M или L) он достаточно устойчив вследствие сдвига равновесия реакции $M + n L \rightleftharpoons ML_n$ вправо. По

мере приближения состава раствора к составу комплекса избыток одного из компонентов уменьшается, следовательно, отношения M и L приближаются к стехиометрическому (26), которому соответствует A_X – **максимальное значение оптической плотности** на экспериментально полученной кривой **в условиях частичной диссоциации комплекса**.

Чтобы определить значение A в отсутствии диссоциации, экстраполяционным методом, как было описано выше, определяют точку A_0 (рис. 13).

С учетом (27), концентрация одноядерного комплекса в точке A_0 равна:

$$[ML_n] = C_M$$

В точке A_X величина $[ML_n]$ за счет диссоциации уменьшается в A_X/A_0 раз:

$$[ML_n] = \frac{C_M A_X}{A_0} \quad (28)$$

Применяя уравнения материального баланса (7, 8) и используя (28), получают выражения для $[M]$ и $[L]$, образующихся при диссоциации $[ML_n]$:

$$[M] = C_M - [ML_n] = C_M - C_M \frac{A_X}{A_0} = C_M \frac{A_0 - A_X}{A_0} \quad (29)$$

$$[L] = C_L - n[ML_n] = C_L - nC_M \frac{A_X}{A_0} = \frac{C_L A_0 - nC_M A_X}{A_0} \quad (30)$$

Подставляют $[M]$, $[L]$ и $[ML_n]$ из (28-30) в выражение для константы диссоциации и получают равенство (31) для расчета K_d комплекса по данным метода изомолярных серий.

$$K_d = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]} = \frac{(A_0 - A_X)(C_L A_0 - nC_M A_X)^n}{A_0 A_X^n} \quad (31)$$

Метод применим в случае образования в растворе комплекса одного состава, при этом наиболее точные значения K_d вычисляют для комплекса состава

1:1. Следует отметить, что метод изомолярной серии применим для определения K_d комплекса средней прочности, так как для очень устойчивого комплекса $A_0 - A_x \rightarrow 0$.

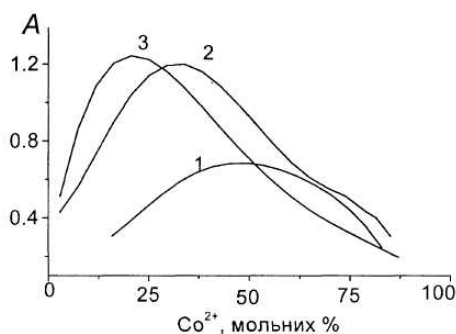


Рис.14. Зависимость A изомолярной серии растворов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 - \text{KSCN}$ от λ : $\lambda=530$ нм (1), $\lambda=580$ нм (2), $\lambda=640$ нм (3)

Если в системе присутствуют комплексы разного состава, поглощающие в разных областях спектра, то возможности метода можно расширить, изучая одну и ту же серию при разных длинах волн (λ выбирают на основании изучения спектров поглощения) (рис. 14).

Если разные комплексы поглощают на одной λ , то для их выявления необходимо изучать изомолярную серию с разными суммарными концентрациями компонентов ($C_M + C_L$) (рис.12(г)). В этом случае выводы и найденные K_d могут

быть ненадежными.

4.3.2. Метод разбавления Бабко

Метод основан на отклонении оптических свойств комплексов от закона Бэра при их разбавлении и применим для определения константы диссоциации комплекса средней устойчивости известного состава. **При проведении эксперимента** поступают следующим образом:

1). **Готовят раствор I** смешением компонентов М и L, причем соотношение их количеств должно быть таким, как в образующемся одноядерном комплексе (состав предварительно определяют по методу изомолярных серий). В этом случае концентрации комплекса (C) и металла (C_M) в растворе I будут равны. Затем измеряют оптическую плотность A раствора в кювете шириной l см при λ , на которой поглощает только комплекс.

2). **Готовят раствор II разбавлением I в n раз**, концентрация комплекса при этом также уменьшается в n раз и становится равной $C_n = \frac{C}{n}$. Для наблюдения отклонения от закона Бэра увеличивают толщину кюветы в n раз, т.е. $l_n = l \cdot n$ и измеряют оптическую плотность полученного раствора – A_n . Так как в растворах I, II поглощает только комплекс, то при разбавлении его диссоциация увеличивается и концентрация поглощающих свет частиц в растворе II будет меньше, чем C_n . Наблюдаемое уменьшение оптической плотности ($A_n < A$) свидетельствует об **отклонении от закона Бугера – Ламберта – Бэра** (Δ):

$$\Delta = \frac{A - A_n}{A} \quad (32)$$

Для вычисления K_d комплекса величины A и A_n выражают через концентрации поглощающих частиц **путем следующих преобразований:**

1. Степень диссоциации комплекса (α) в исходном растворе I равна $\alpha = \frac{C_d}{C}$, где C_d – концентрация диссоциируемой формы комплекса, а в разбавленном II – α_n ($\alpha_n = \frac{C_d}{C_n}$). Тогда в растворе I $C_d = \alpha \cdot C$, а в II – $C_d = \alpha_n \cdot C_n$.

Исходя из этого, концентрацию недиссоциированных, поглощающих свет частиц в растворе I рассчитывают по (33), а в II – по (34):

$$C - C_d = C - \alpha C = C(1 - \alpha), \quad (33)$$

$$C_n - C_d = C_n - \alpha_n C_n = C_n(1 - \alpha_n) \quad (34)$$

2. Величины A и A_n выражают через концентрации недиссоциированных частиц (уравнения 35, 36 для раствора I, II соответственно), подставляют в формулу для Δ (32) и получают уравнение (37):

$$A = \varepsilon \cdot C(1 - \alpha) \cdot \ell \quad (35)$$

$$A_n = \varepsilon \cdot C_n(1 - \alpha_n) \cdot \ell_n \quad (36)$$

$$\Delta = \frac{A - A_n}{A} = \frac{\varepsilon \cdot C(1 - \alpha) \cdot \ell - \varepsilon \cdot C_n(1 - \alpha_n) \cdot \ell_n}{\varepsilon \cdot C(1 - \alpha) \cdot \ell} \quad (37)$$

3. Из уравнения (37) после замены $\ell_n = \ell \cdot n$ и $C_n = \frac{C}{n}$ получают

$$\Delta = \frac{\alpha_n - \alpha}{1 - \alpha}. \text{ Если диссоциация в исходном растворе относительно невелика, т.е.}$$

$$\alpha \ll 1, \text{ то } \Delta = \alpha_n - \alpha \text{ или } \alpha_n = \Delta + \alpha \quad (38).$$

$$4. \text{ С учетом закона разбавления Оствальда } K_d = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{\alpha_n^2 C_n}{1 - \alpha_n} \quad (39)$$

знаменателем в уравнении (39) пренебрегают, т.к. $\alpha \ll 1$ и $\alpha_n \ll 1$, и получают $K_d = \alpha^2 C = \alpha_n^2 \cdot C_n$ (40). Уравнение (40) преобразуют, выражая α_n через α и Δ (38), C_n через C и получают уравнение (41):

$$\alpha^2 C = (\Delta + \alpha)^2 \cdot \frac{C}{n} \rightarrow \alpha^2 \cdot n = (\Delta + \alpha)^2 \rightarrow \alpha \cdot \sqrt{n} = \Delta + \alpha \rightarrow \alpha = \frac{\Delta}{\sqrt{n} - 1} \quad (41)$$

5. **Формулу для расчета K_d комплекса по методу Бабко** получают подстановкой значения α из (41) в уравнение (40):

$$K_d = \left(\frac{\Delta}{\sqrt{n} - 1} \right)^2 \cdot C \quad (41')$$

В случае малопрочных комплексов в раствор I добавляют ***p*-кратный избыток L** (смещение равновесия $M + L \rightleftharpoons ML$ вправо), который учитывают при расчете K_d :

$$K_d = \left(\frac{\Delta}{\sqrt{n} - 1} \right)^2 pC$$

В рассмотренных случаях лиганд **L** является анионом сильной кислоты.

Если лиганд – анион слабой кислоты HL, то при вычислении K_d комплекса ML необходимо принимать во внимание концентрацию ионов водорода

в растворе, $K_d(HL)$ и учитывать наличие равновесия (42), описываемого константой равновесия K_p :



$$K_p = \frac{[M][HL]}{[ML][H^+]} \cdot \frac{[L]}{[L]} = \frac{K_d(ML)}{K_d(HL)}$$

Если в растворах I и II поддерживать концентрацию ионов водорода постоянной (например, введением буферного раствора), то константа вышеприведенного равновесия (42) будет равна:

$$K_p = \frac{\alpha^2 C}{(1-\alpha)[H^+]} = \frac{\alpha_n^2 C_n}{(1-\alpha_n)[H^+]} = \frac{K_d(ML)}{K_d(HL)}$$

Считая, как и прежде, что $(1 - \alpha) \approx 1$ получают:

$$\frac{\alpha^2 C}{[H^+]} = \frac{K_d(ML)}{K_d(HL)}, \text{ а затем } K_d(ML) = K_d(HL) \cdot \frac{\alpha^2 C}{[H^+]} \quad (43)$$

Подставляя значение α из (41) в (43), получают (44):

$$K_d(ML) = K_d(HL) \left(\frac{\Delta}{\sqrt{n} - 1} \right)^2 \frac{C}{[H^+]} \quad (44)$$

Вопросы для самоконтроля

1. Уравнение Бугера-Ламберта-Бера. Какие условия проведения эксперимента необходимо соблюдать при изучении комплексообразования в растворе? Чем может быть вызвана разница в оптических плотностях (Δ) при разбавлении раствора?

2. Молярный коэффициент светопоглощения. От каких параметров он зависит, какие условия эксперимента необходимы для получения истинного значения ϵ_λ ?

3. Для смеси окрашенных соединений А и В, поглощающих на одной длине волны верно:

а) $A_{\text{общ}} = A_A + A_B$

в) $A_{\text{общ}} = (\epsilon_A C_A + \epsilon_B C_B) \cdot l$

б) $A_{\text{общ}} = \epsilon (C_A + C_B) \cdot l$

г) $A_{\text{общ}} = \epsilon C_A + \epsilon C_B$

4. В каких координатах представляют электронный спектр поглощения? Диапазоны (λ , ν) в спектрах. Какими параметрами характеризуется полоса поглощения?

5. Типы переходов в электронных спектрах.

6. Представьте графическую зависимость $A = f(V_{\text{поглощающего компонента}})$, в пределах которой соблюдается основной закон светопоглощения.

7. Какие изменения в электронных спектрах свидетельствуют о наличии комплексообразования в растворе? Методика проведения эксперимента для получения спектров и их примеры.

8. Рабочая длина волны ($\lambda_{\text{раб}}$). Определите её на спектрах поглощения (рис. 9, 10 пособия). Какую величину необходимо использовать $A(ML_n)$ или $A(ML_n) = \Delta A = A_{\text{общ}} - A_{M(L)}$ при изучении комплексообразования на выбранной λ в каждом случае?

9. Условия изучения комплексообразования в системе $M - H_nL - S$ (растворитель), где H_nL является слабой кислотой. Методика проведения эксперимента для построения зависимости $A-pH$. Какие факторы при этом необходимо учитывать? Выбор оптимальных интервалов pH для изучения.

10. Время достижения равновесия (τ) реакции комплексообразования (методика постановки эксперимента, вид графической зависимости $A = f(\tau)$).

11. Общие экспериментальные методы изучения комплексообразования.

12. Метод Остромысленского-Жоба. Основа и методика приготовления изомолярной серии, вычисление концентрации изомолярной серии. К какому виду систем можно отнести этот метод: $M - L - S$ или $M - L$?

13. Виды кривых изомолярных серий. В каком случае на оси ординат откладывают ΔA ? Как вычисляют A_M и A_L в случае их совместного поглощения с комплексом?

14. В каких случаях изомолярная кривая характеризуется «размытым максимумом»? Как экспериментально это определить?

15. Нахождение состава комплекса по изомолярной кривой. Почему проекция на ось состава проводится от точки максимума этой кривой?

16. Нахождение K_{ML_n} по изомолярной кривой (объяснить разницу в значениях точек A_x и A_0). В каком случае $A_x - A_0 \rightarrow 0$?

17. Вывести зависимость K_d от A_x , A_0 , C_M и C_L для комплекса состава ML_2 . Какие концентрации C_M и C_L необходимо подставлять в полученное уравнение?

18. Возможности и ограничения метода изомолярных серий. Определить составы комплексов в системе $Co(NO_3)_2 - KSCN$ по кривым на рис.14. пособия)

19. На чём основан метод Бабко? Условия его применения и ограничения. Методика проведения эксперимента. Почему возникает разность в значениях оптической плотности (ΔA) при разбавлении раствора комплекса и не соблюдается закон Бугера-Ламберта-Бера?

20. Вывести зависимость K_d от ΔA и определить $K_d(ML_2)$ по методу Бабко, используя следующие данные:

I р-р	$C(M)$	$C(L)$	l	A
	$1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	1 см	0,45
II р-р	$C_n(M)$	$C_n(L)$	l_n	A_n
	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	2 см	0,21

21. Определить K_d комплекса ML , где L^- - анион слабой кислоты HL , используя следующие данные: $pH = 4,0$ $K_d(HL) = 1,5 \cdot 10^{-6}$

I р-р	$C(M)$	$C(L)$	l	A
	$3 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	1 см	0,73
II р-р	$C_n(M)$	$C_n(L)$	l_n	A_n
	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	2 см	0,61

22. Какой вид будет иметь график $A = f(pH)$, если при увеличении pH в системе $M - HL$ (одноосновная слабая кислота) образуются комплексы состава ML и ML_2 с разными оптическими свойствами?

23. Почему при высоких pH возможно образование комплексов со слабыми кислотами сложного состава, как это определить?

24. Отклонение от закона Бэра (разность $\Delta = A - A_n$) наблюдается при разбавлении:

а) растворов комплексов только растворителем;

б) растворов неустойчивых комплексов как растворителем, так и раствором лиганда;

в) растворов прочных комплексов как растворителем, так и раствором лиганда;

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ № 2, 3

Определение состава и устойчивости тиоцианатного комплекса железа (III) методами изомолярной серии и Бабко

(Предварительно проработать подраздел 4.3.1 и 4.3.2)

Оборудование:

Мерные пробирки на 10 мл – 11 шт

Мерная колба на 250 мл – 1 шт

Мерные колбы на 100 мл – 1 шт

Мерные пипетки на 10 мл – 2 шт, на 5 мл – 2 шт

Реактивы:

<i>концентрация и объём растворов</i>		<i>приготовление раствора</i>
$C(1/z(HNO_3)) = 0,1$ моль/л, $V = 250$ мл		
Работа № 2 $C_{FeCl_3} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $V_{p-pa} = 100$ мл $M_{FeCl_3 \cdot 6H_2O} = 270,2$ г/моль $m_{FeCl_3 \cdot 6H_2O} = 0,0541$ г	Работа № 3 $C_{FeCl_3} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $V_{p-pa} = 100$ мл $M_{FeCl_3 \cdot 6H_2O} = 270,2$ г/моль $m_{FeCl_3 \cdot 6H_2O} = 0,0811$ г	Навеску соли внести в колбу на 100 мл и довести 0,1 н раствором HNO_3 до метки.
$C_{KSCN} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $V_{p-pa} = 250$ мл $M_{KSCN} = 97,94$ г/моль $m_{KSCN} = 0,049$ г	$C_{KSCN} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $V_{p-pa} = 250$ мл $M_{KSCN} = 97,94$ г/моль $m_{навески KSCN} = 0,0735$ г	Навеску соли внести в колбу на 250 мл и довести 0,1 н раствором HNO_3 до метки (можно использовать NH_4SCN)

Часть 1. Метод изомолярных серий Остромысленского-Жоба

В системе $Fe(NO_3)_3 - KSCN - H_2O$ могут образовываться комплексы состава ($M : L = 1:1$ и $1:2$), отличающиеся по устойчивости:

$$K_{д[Fe(SCN)^{2+}]} = 1,12 \cdot 10^{-3} (\mu = 0); \quad K_{д[Fe(SCN)_2^+]} = 4,4 \cdot 10^{-4} (\mu = 1,28).$$

Область доминирования того или иного комплекса зависит от pH раствора, концентраций Fe^{3+} и SCN^- , а также их мольного соотношения. Для определения максимума светопоглощения комплекса, образующегося при $pH = 1$, вначале записывают спектры поглощения исходных реагентов, а также их смесей (рис. 9). Как видно из рисунка, положение максимума светопоглощения в условиях проведения опыта не зависит от соотношения реагентов и находится при $\lambda = 460$ нм, т.о. в данной системе образуется один комплекс.

Ход работы:

1. Готовят изомолярную серию (см. **таблицу**) смешением в пробирках предварительно приготовленных растворов исходных соли Fe^{3+} (комплексобразователя) и роданида калия (лиганда) концентрации $2 \cdot 10^{-3}$ (работа № 2) или $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л (работа № 3) в соотношении 1: 9, 2:8, ..., 9:1 так, чтобы общий объем $V_{\text{Fe}^{3+}} + V_{\text{SCN}^-} = 10$ мл.

2. Приготовленные растворы выдерживают в течение 30 мин. для установления равновесия и измеряют пропускание (Т, %) при $\lambda = 460$ нм ($l = 1$ см для работы №2 или $l = 0.5$ см для работы №3). **Раствор сравнения – вода.**

3. Результаты измерений, рассчитанную величину А, концентрации реагентов Fe^{3+} и SCN^- в каждой колбе серии с использованием приведенных ниже формул (выведены на основе (27') и (27'')), а также их соотношение записывают в таблицу:

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{V_{\text{аликв.}} \cdot C_{\text{исх}}(\text{Fe}^{3+})}{10 \text{ мл}}; \quad C_{\text{SCN}^-} = \frac{V_{\text{аликв.}} \cdot C_{\text{исх}}(\text{SCN}^-)}{10 \text{ мл}}.$$

Таблица. Данные изомолярной серии в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{SCN}^-$ для работ № 2, 3

№ КОЛБЫ	$V_{\text{Fe}^{3+}}$	V_{SCN^-}	$C_{\text{Fe}^{3+}} \cdot 10^3$	$C_{\text{SCN}^-} \cdot 10^3$	$C_{\text{Fe}^{3+}} : C_{\text{SCN}^-}$	Т, %	$A = -\lg \frac{T}{100}$
1	1	9			1 : 9		
2	2	8					
3	3	7					
4	4	6					
5	5	5					
6	6	4					
7	7	3					
8	8	2					
9	9	1			9 : 1		

4. Строят изомолярную кривую в координатах А – состав изомолярной серии (рис. л.р.2, 3), как показано на рис.13; определяют состав образующегося в растворе комплекса, исходя из того, что максимум оптической плотности на кривой (точка A_x) отвечает максимальной концентрации комплекса, следовательно, в данном растворе серии соотношение $C_{\text{Fe}^{3+}} : C_{\text{SCN}^-}$ отвечает их стехиометрическому соотношению в комплексе:

$$n = \frac{C_{\text{SCN}^-}}{C_{\text{Fe}^{3+}}} = \frac{V_{\text{SCN}^-}}{V_{\text{Fe}^{3+}}} =$$

n – координационное число;

C_{SCN^-} , $C_{\text{Fe}^{3+}}$, V_{SCN^-} , $V_{\text{Fe}^{3+}}$ – концентрации или объемы реагентов SCN^- и Fe^{3+} в точке максимума изомолярной кривой;

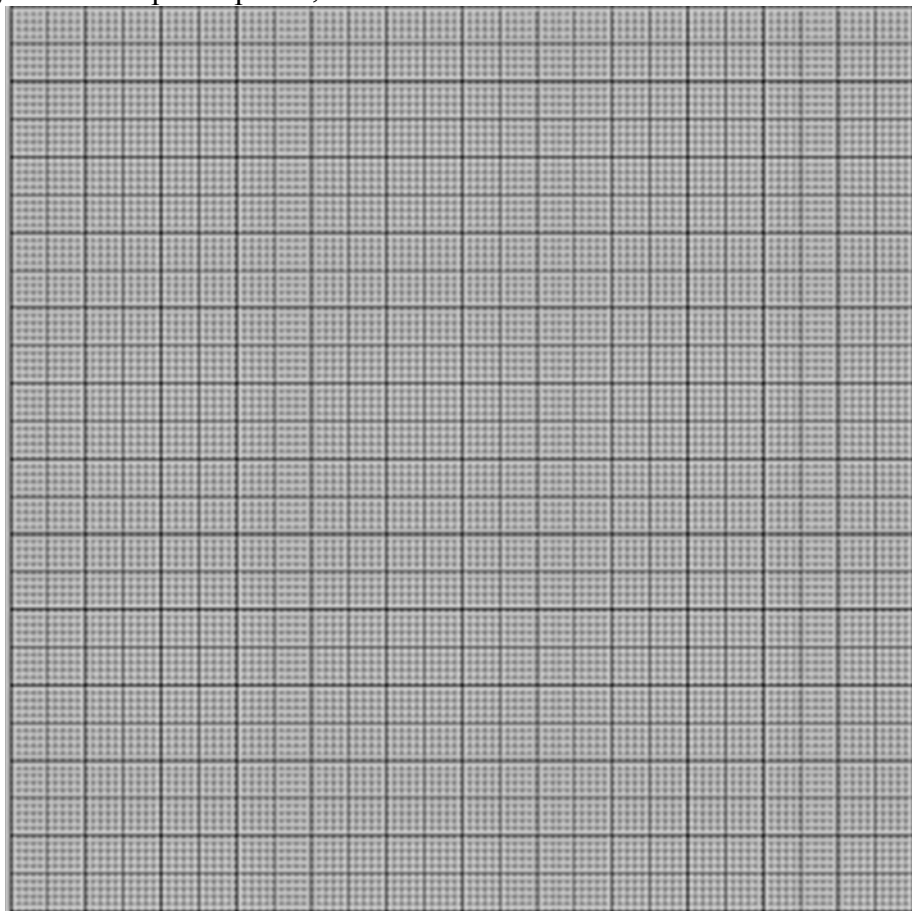


Рис. Изомолярная кривая в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{SCN}^-$ для работ № 2, 3

Рис. Изомолярная кривая в системе $\text{Cu}^{2+} - \text{ЭДТА}$ для работ № 4, 5

5. Константу устойчивости комплекса Fe (III) вычисляют методом Остро-мысленского-Жоба (рис. 13): определяют на полученной диаграмме изомолярной кривой системы $\text{Fe}^{3+} - \text{SCN}^-$ значение A_x и экстраполяционным методом значение A_0 . Константу устойчивости вычисляют по формуле (31):

$$\beta_{[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}} = \frac{A_0 \cdot A_x^n}{(A_0 - A_x)(C_{\text{SCN}^-} \cdot A_0 - C_{\text{Fe}^{3+}} \cdot A_x)^n},$$

C_{SCN^-} и $C_{\text{Fe}^{3+}}$ – концентрации реагентов в точке максимума изомолярной кривой;

n – координационное число;

A_x – практическая оптическая плотность раствора с учетом диссоциации комплекса;

A_0 – оптическая плотность раствора без учета диссоциации комплекса.

Расчет:

$$\beta_{[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}} =$$

Часть 2. Метод Бабко

1. Для работы №2 готовят **раствор 1**, содержащий 7 мл раствора железа $C_{FeCl_3} = 2 \cdot 10^{-3}$ и 7 мл раствора $C_{KSCN} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л и через 30 мин. измеряют его пропускание (T , %) при $\lambda = 460$ нм и $l = 1$ см. **Раствор сравнения – вода.**

Для работы №3 готовят **раствор 1**, содержащий 7 мл раствора железа $C_{FeCl_3} = 3 \cdot 10^{-3}$ и 7 мл раствора $C_{KSCN} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $l = 0,5$ см.

Рассчитывают значение $A = -\lg \frac{T}{100} =$

T и A – пропускание (%) и оптическая плотность раствора 1

2. После измерения пропускания соответствующий **раствор 1** разбавляют в два раза ($n = 2$): отбирают 5 мл раствора 1, вносят в мерный цилиндр, добавляют 5 мл 0.1 н HNO_3 . Затем **сразу измеряют** пропускание полученного **раствора 2** при $\lambda = 460$ нм; ширину кюветы увеличивают в 2 раза: $l = 2$ см для работы №2 и $l = 1$ см для работы №3.

Рассчитывают значение $A_n = -\lg \frac{T_n}{100} =$

T_n и A_n – пропускание (%) и оптическая плотность раствора 2

3. На основании A и A_n рассчитывают отклонение от закона Бугера – Ламберта – Бэра (Δ) по формуле (32):

$\Delta =$

4. На основании рассчитанного Δ вычисляют константу диссоциации комплекса по формуле ((41')), где C – концентрация C_{FeCl_3} в **растворе 1** с учётом разбавления):

$K_d =$

$\beta_{[Fe(SCN)]} =$

Подпись руководителя практикума-----

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ № 4, 5

Определение состава и устойчивости комплекса меди (II) с ЭДТА (трилон Б) методом изомолярных серий

(Предварительно проработать подраздел 4.3.1)

Оборудование:

Мерные пипетки на 10 мл – 4 шт
Мерные колбы на 50 мл – 10 шт, на 100 мл – 1 шт,
на 250 мл – 1 шт

Мерные колбы на 0,5 л (№ 4)
– 1 шт, на 1 л (№ 5) – 1 шт

Реактивы:

<u>концентрация и объём растворов</u>		<u>приготовление раствора</u>
$C(\text{KNO}_3) = 1,25 \text{ моль/л}$ $M(\text{KNO}_3) = 101 \text{ г/моль}$ $V = 250 \text{ мл}$ $m = 31,56 \text{ г}$		навеску взвесить на технических весах, внести в колбу на 250 мл и довести водой до метки.
ацетатный буферный раствор ($\text{pH} = 5,2$), $V = 150 \text{ мл}$		
Работа № 4 $C(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 0,1 \text{ моль/л}$ $M(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 241,6 \text{ г/моль}$ $V = 100 \text{ мл}$ $m = 2,416 \text{ г}$	Работа № 5 $C(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 0,05 \text{ моль/л}$ $M(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 241,6 \text{ г/моль}$ $V = 100 \text{ мл}$ $m = 1,208 \text{ г}$	Навеску соли внести в колбу на 100 мл и довести водой до метки.
$C(\text{ЭДТА, трилона Б}) = 0,1 \text{ моль/л}$	$C(\text{ЭДТА, трилона Б}) = 0,05 \text{ моль/л}$	1 ампулу 0,1 н фиксанала внести в колбу на 0,5 л (№ 4) или на 1л (№ 5) и довести водой до метки.

Ход работы:

1. Готовят исходные растворы соли Cu^{2+} и ЭДТА (лиганда, L) и смешивают их в колбах объемом 50 мл в соотношениях 1:9, 2:8, ..., 9:1 так, чтобы во всех колбах серии $V_{\text{Cu}^{2+}} + V_L = 10 \text{ мл}$ (**см. таблицу**). Затем в каждую колбу для поддержания одинакового значения $\text{pH} = 5,2$ добавляют по 10 мл ацетатного буфера. Для поддержания постоянной ионной силы растворов ($\mu = 0,5$) в каждую колбу приливают по 20 мл 1,25 М раствора KNO_3 (или NaNO_3 , NH_4NO_3 ...). После доведения объема растворов до метки дистиллированной водой сразу измеряют их оптическую плотность на $\lambda = 740 \text{ нм}$, $l = 1 \text{ см}$. **Раствор сравнения – вода.**

2. Поскольку Cu^{2+} также как и комплекс поглощает свет в области 740 нм, то в соответствии с уравнением (22) оптическая плотность комплекса в каждом растворе серии (A_{CuL}) равна **разнице** (ΔA) между соответствующими значениями оптических плотностей: суммарной ($A_{\text{общ.}}$) и раствора Cu^{2+} ($A_{\text{Cu}^{2+}}$):

$$A_{\text{CuL}} = \Delta A = A_{\text{общ.}} - A_{\text{Cu}^{2+}}$$

Значения $A_{\text{Cu}^{2+}}$ вычисляют по нижеприведенной формуле, используя значение оптической плотности раствора в колбе №10, приготовленного без добавления раствора лиганда:

$$A_{\text{Cu}^{2+}} = A_{\text{Cu}^{2+}_{10}} \frac{V_{\text{Cu}}}{10}$$

где $A_{\text{Cu}^{2+}}$ – оптическая плотность раствора Cu^{2+} в каждой колбе серии

V_{Cu} – объём аликвоты 0,1 М раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в каждой колбе серии

$A_{\text{Cu}^{2+}_{10}}$ – оптическая плотность раствора без добавления ЭДТА(L) – колба №10

Разницу ΔA в каждом растворе серии, рассчитывают по формуле:

$$\Delta A = A_{\text{общ.}} - A_{\text{Cu}^{2+}},$$

$A_{\text{общ.}}$ – суммарная оптическая плотность раствора ($A_{\text{общ.}} = A_{\text{Cu}^{2+}} + A_{\text{CuL}}$)

Результаты измерений, рассчитанные величины A , ΔA и концентрации реагентов Cu^{2+} и ЭДТА (L) в каждой колбе серии записывают в таблицу.

$$C_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{V_{\text{аликв.}} \cdot C_{\text{исх.}}(\text{Cu}^{2+})}{50 \text{ мл}}; \quad C_L = \frac{V_{\text{аликв.}} \cdot C_{\text{исх.}}(L)}{50 \text{ мл}}.$$

Таблица. Данные изомолярной серии Cu^{2+} – ЭДТА для работ № 4, 5

№ п/п	V(Cu^{2+}) мл	V(L) мл	V(буф) мл	V(KNO_3) мл	C(Cu^{2+}) моль/л	C(L) моль/л	T, %	$\frac{A_{\text{общ}}}{A_{\text{Cu}^{2+}}}$ *	$A_{\text{Cu}^{2+}}$	ΔA
1	1	9	10	20						
2	2	8	10	20						
3	3	7	10	20						
4	4	6	10	20						
5	5	5	10	20						
6	6	4	10	20						
7	7	3	10	20						
8	8	2	10	20						
9	9	1	10	20						
10	10	0	10	20		-		*	*	0

3. Строят изомолярную кривую в координатах ΔA – состав изомолярной серии (на приведенном выше в работе № 4, 5 рисунке), определяют состав образующегося в растворе комплекса, исходя из того, что максимум оптической плотности на кривой (*точка* A_x) отвечает максимальной концентрации комплекса, следовательно, в данном растворе серии соотношение $C_{\text{Cu}^{2+}} : C_L$ отвечает их стехиометрическому соотношению в комплексе:

$$n = \frac{C_L}{C_{\text{Cu}^{2+}}} = \frac{V_L}{V_{\text{Cu}^{2+}}} =$$

n – координационное число;

C_L , $C_{\text{Cu}^{2+}}$, V_L , $V_{\text{Cu}^{2+}}$ – концентрации и объемы реагентов (L) и Cu^{2+} в точке максимума изомолярной кривой.

4. Константу устойчивости комплекса вычисляют методом Остромысленского-Жоба (рис. 13): определяют на полученной диаграмме изомолярной кривой системы Cu^{2+} – L значение A_x и экстраполяционным методом значение A_0 . Константу устойчивости вычисляют по формуле (31):

$$\beta_{[\text{Cu(L)}]} = \frac{A_0 \cdot A_x^n}{(A_0 - A_x)(C_L \cdot A_0 - C_{\text{Cu}^{2+}} \cdot A_x)^n},$$

C_L и $C_{\text{Cu}^{2+}}$ – концентрации реагентов в точке максимума изомолярной кривой;

A_x – практическая оптическая плотность раствора с учетом диссоциации комплекса;

A_0 – оптическая плотность раствора без учета диссоциации комплекса.

Расчёт:

$$\beta_{[\text{Cu(L)}]} =$$

Подпись руководителя практикума-----

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 6

Определение состава и устойчивости комплекса титана (IV)

с пероксидом водорода методом изомолярной серии

(Предварительно проработать подраздел 4.3.1)

Оборудование:

Реактивы:

Мерные колбы на 25 мл – 7 шт.

$C(\text{TiCl}_4) = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $V = 25$ мл

Мерные пипетки на 5 мл – 2 шт, на 10 мл – 1 шт.

$C(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $V = 25$ мл

$C(1/z \text{ HCl}) = 2$ моль/л, $V = 250$ мл

Ход работы:

1. В семи мерных колбах на 25 мл смешивают 0,01 М растворы TiCl_4 и пероксида водорода в антибатных соотношениях так, чтобы во всех колбах серии $V_{\text{TiCl}_4} + V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 6$ мл (объемы указаны в таблице). Доводят объемы растворов до метки 2 н. раствором HCl и **через 2 часа** после сливания измеряют их пропускание (T , %) на $\lambda = 420$ нм при $l = 0,5$ см. **Раствор сравнения – вода.**

Результаты измерений, вычисленные значения A , концентраций реагентов и их соотношения в каждой колбе заносят в таблицу.

$$C_{\text{Ti}} = \frac{V_{\text{аликв.}} \cdot 1 \cdot 10^{-2}}{25 \text{ мл}}; \quad C_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{V_{\text{аликв.}} \cdot 1 \cdot 10^{-2}}{25 \text{ мл}}.$$

Таблица. Данные изомолярной серии в системе $\text{TiCl}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$ для работы № 6

№	$V_{\text{Ti}},$ мл	$V_{\text{H}_2\text{O}_2},$ мл	$C_{\text{Ti}} \cdot 10^3,$ моль/л	$C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot 10^3,$	$C_{\text{Ti}} : C_{\text{H}_2\text{O}_2}$	T , %	$A = -\lg \frac{T}{100}$
1	1	5	0,4	2	1 : 5		
2	1.5	4.5					
3	2	4					
4	3	3					
5	4	2					
6	4.5	1.5					
7	5	1	2,0	0,4	5 : 1		

2. Строят график зависимости A от состава растворов серии (рис. л.р.6), как показано на рис. 13; определяют состав образующегося в растворе комплекса, исходя из того, что максимум оптической плотности на кривой (точка A_x) отвечает максимальной концентрации комплекса, следовательно, в данном растворе серии соотношение $C_{Ti} : C_{H_2O_2}$ отвечает их стехиометрическому соотношению в комплексе:

$$n = \frac{C_{H_2O_2}}{C_{TiCl_4}} = \frac{V_{H_2O_2}}{V_{TiCl_4}} =$$

n – координационное число;

$C_{H_2O_2}$, $V_{H_2O_2}$, C_{TiCl_4} , V_{TiCl_4} – концентрации или объемы реагентов в точке максимума изомолярной кривой.

3. Константу устойчивости комплекса вычисляют методом Остромысленского-Жоба (рис. 13): определяют на полученной диаграмме изомолярной кривой системы $TiCl_4 - H_2O_2$ значение A_x и экстраполяционным методом значение A_o . Константу устойчивости вычисляют по формуле (31):

$$\beta = \frac{A_o \cdot A_x^n}{(A_o - A_x)(C_{H_2O_2} \cdot A_o - C_{TiCl_4} \cdot A_x)^n}$$

n – координационное число;

A_x – практическая оптическая плотность раствора с учетом диссоциации комплекса;

A_o – оптическая плотность раствора без учета диссоциации комплекса.

Расчёт:

$$\beta_{[Ti(H_2O_2)]^{4+}} =$$

Подпись руководителя практикума-----

4.3.3. Метод молярных отношений и виды кривых насыщения

Исследование комплексообразования методом молярных отношений основано на измерении оптической плотности растворов с постоянным содержанием металла и переменной концентрацией лиганда или наоборот. Это даёт возможность более полно охарактеризовать ступенчатое комплексообразование в растворе. **При изучении комплексообразования** в серии растворов с $C_M = \text{const}$ к постоянному объёму исходного раствора компонента M (V_M) с концентрацией C_M прибавляют различные объёмы раствора реагента (V_L) с концентрацией C_L так, чтобы $C_M : C_L = 1:0.25; 1:0.5; 1:1; 1:2; 1:3; 1:4; 1:10; 1:20$ и т.д. Затем дово-

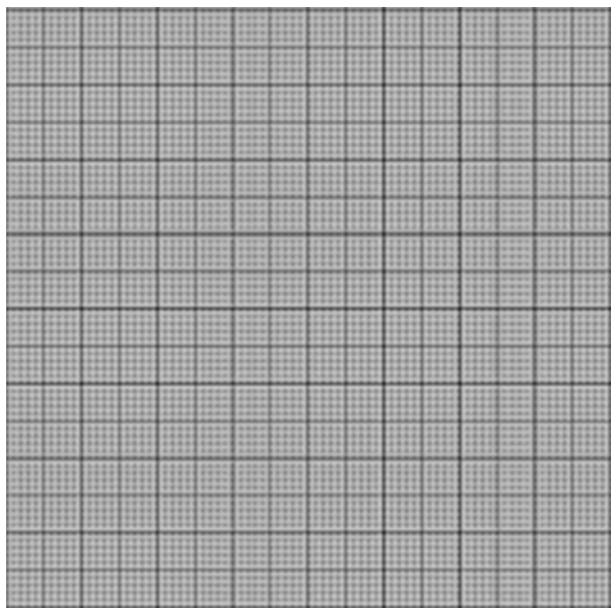


Рис. Изомолярная кривая в системе $TiCl_4 - H_2O_2$ для работы № 6

дят общий объём растворов до постоянного значения V и измеряют оптическую плотность каждого раствора при $\lambda_{\max}$, выбранной на основании изучения спектров поглощения исходных компонентов и их смесей. При этом кислотность и ионная сила растворов должны быть одинаковыми во всех растворах серии.

Полученные результаты изображают в виде диаграммы $A(\epsilon) = f(C_L)$, которая называется **кривой насыщения** (сдвига равновесия) по лиганду. Если в измеряемой области спектра поглощает не только комплекс, но и один из исходных компонентов, в значения A вносят соответствующие с уравнением (25) поправки и строят диаграмму $\Delta A = f(C_L)$. В зависимости от состава и устойчивости образующихся комплексов (прочные, средней прочности, малопрочные), диаграммы приобретают различный вид (рис. 15 (а-д)).

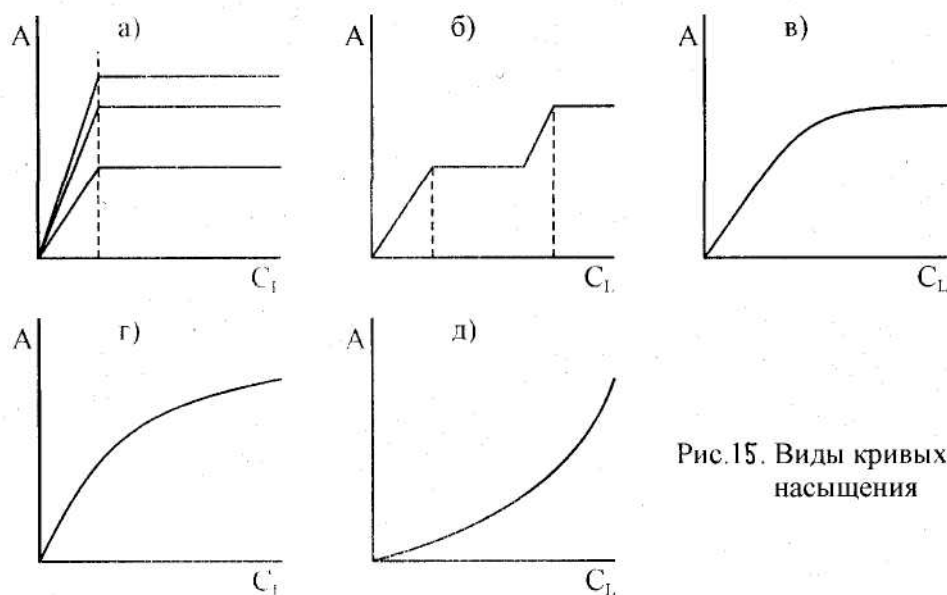


Рис. 15. Виды кривых насыщения

При образовании в растворе **прочных комплексов** кривая насыщения имеет вид ломаной линии с точкой перегиба, которая указывает на соотношение компонентов в комплексе (рис. 15(а)). Наличие восходящего участка на кривой объясняется тем, что по мере увеличения C_L растёт концентрация комплекса и, следовательно, оптическая плотность раствора. При определенном соотношении $C_L : C_M$, отвечающем стехиометрическим количествам M и L в комплексе, A достигнет максимального значения. Дальнейшее увеличение C_L не приводит к повышению концентрации комплекса M_mL_n , поэтому, если, образующийся комплекс является единственным, то кривая насыщения идёт параллельно оси абсцисс – **горизонтальный участок**.

Чтобы убедиться в том, что точка пересечения отвечает соотношению $C_L:C_M$, необходимо исследовать несколько серий растворов, которые отличаются концентрацией C_M . Если при этом положение этой точки не меняется, то можно сделать вывод о составе комплекса:

$$n = \frac{C_L}{C_M}$$

, где C_L и C_M – концентрации L и M в точке пересечения;

Кривая насыщения носит ступенчатый характер, если в растворе образуется **несколько устойчивых комплексов** (рис. 15(б)). Каждой ступени отвечает определённое соотношение компонентов $C_L : C_M$, при котором образуется данный комплекс.

Диаграмма, которая не содержит чёткого перегиба, а плавно переходит в горизонтальную прямую наблюдается в тех случаях, когда в системе образуется один **комплекс** или **несколько** близких по оптическим свойствам **комплексов средней устойчивости** (рис. 15(в)). В этом случае соотношение $C_L : C_M$ нельзя определить по перегибу кривой, так как постоянное значение оптической плотности если и достигается, то при большом избытке лиганда и соотношении $C_L : C_M$, которое намного превышает значение n .

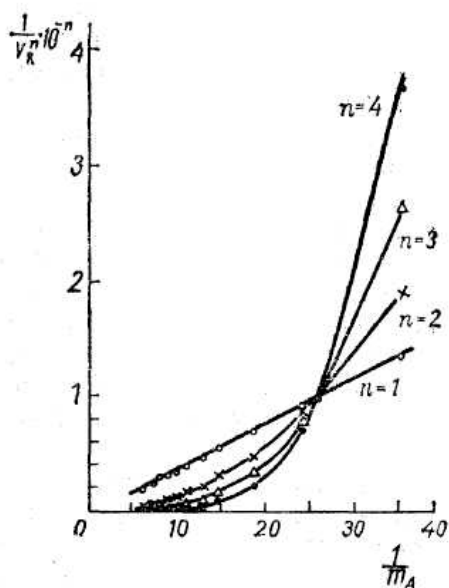
Если в растворе образуется один **неустойчивый комплекс**, кривая насыщения непрерывно растёт при увеличении концентрации лиганда (или металла) и не имеет точки перегиба (рис. 15(г)).

Следует отметить, что при ступенчатом комплексообразовании кривая зависимости оптической плотности от концентрации C_L (C_M) представляет собой не прямую линию, а вогнутую кривую. Это наблюдается потому, что присутствующие в растворе комплексы с меньшим соотношением $C_L : C_M$, при данной длине волны поглощают свет меньше, чем комплекс с максимальным координационным числом (рис. 15(д)).

4.3.4. Метод прямой линии Асмуса

Метод применяют для определения состава одного существующего в растворе малопрочного одноядерного комплекса (на кривой $A = f(C_L)$ при $C_M = \text{const}$ не достигается насыщения (рис. 15(г)).

При отсутствии поглощения (М) и (L) Асмус вывел зависимости:



$$\frac{1}{V_L^n} = \frac{A'B}{K_d} \cdot \frac{1}{m_A} - \frac{B}{K_d}$$

$$m_A = \frac{A}{l} = \frac{A'}{1 + \frac{K_d}{B} \cdot \frac{1}{V_L^n}}$$

A' и B – постоянные для данной серии опытов;
 n – стехиометрическое отношение компонентов в комплексе;

K_d – константа диссоциации комплекса;

$m_A = \frac{A}{l}$ – модуль оптической плотности;

V – общий объём;

C_L, C_M – исходные концентрации L и M;

l – ширина кюветы;

V_L – объём лиганда, добавляемый к постоянному объёму (V_M) металла;

Если на оси ординат откладывать величину $\frac{1}{V_L^n}$, а на оси абсцисс – соответствующее

Рис. 16. Графическое определение стехиометрического коэффициента n методом Асмуса (при $n = 1$ функция прямолинейна)

значение $\frac{1}{m_A}$ и задавать различные значения n (n – целое число), то в

общем случае получают набор кривых в координатах $\frac{1}{V_L^n} - \frac{1}{m_A}$ (рис. 16). Эта зависимость только для **истинного значения** n будет выражаться прямой линией.

Для построения такого графика используют результаты измерения оптической плотности серии растворов, приготовленных методом молярных отношений при $C_m = \text{const}$.

Преимущество метода заключается в возможности правильного установления состава комплекса в условиях, когда C_m и C_L определены неточно или вообще неизвестны.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7

Определение состава комплекса титана (IV) с пероксидом водорода методом прямой линии Асмуса

(Предварительно проработать подраздел 4.3.4)

Оборудование для студентов:

Мерные колбы на 25 мл – 5 шт.
Мерные пипетки на 1 мл – 1 шт,
на 5 мл – 1 шт, на 10 мл – 1 шт

Реактивы:

$C(\text{TiCl}_4) = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $V = 25$ мл
 $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $V = 25$ мл
 $C(1/2 \text{ HCl}) = 2$ моль/л, $V = 250$ мл

Ход работы:

1. Готовят серию насыщения по пероксиду водорода ($C(\text{H}_2\text{O}_2) = \text{const}$). В мерные колбы на 25 мл вносят по 2,5 мл 0,01 М раствора H_2O_2 и 0,25, 0,5, 0,75, 1,0 и 1,25 мл 0,01 М раствора TiCl_4 . Объемы растворов доводят до метки 2 н раствором HCl (см. таблицу).

Пропускание (T , %) **измеряют через 2 часа** после приготовления растворов на $\lambda = 420$ нм и $l = 1$ см. **Раствор сравнения – вода.**

Результаты измерений, вычисленные значения A , концентраций реагентов и их соотношения в каждой колбе заносят в таблицу.

$$C_{\text{Ti}} = \frac{V_{\text{аликв.}} \cdot 1 \cdot 10^{-2}}{25 \text{ мл}}; \quad C_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{V_{\text{аликв.}} \cdot 1 \cdot 10^{-2}}{25 \text{ мл}}.$$

Таблица. Данные серии насыщения по H_2O_2 в системе $\text{TiCl}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$ для работы № 7

№ п/п	$V(\text{TiCl}_4)$, мл	$V(\text{H}_2\text{O}_2)$, мл	$C(\text{Ti}^{4+}) \cdot 10^3$, моль/л	$C(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot 10^3$, моль/л	М:Л	T , %	$A_{\text{эксп}} = -\lg \frac{T}{100}$
1	2,5	0,25					
2	2,5	0,5					
3	2,5	0,75					
4	2,5	1,0					
5	2,5	1,25					

2. По полученным данным строят график зависимости $A = f(C(H_2O_2))$ (рис. л.р.7); для каждой точки $C(H_2O_2) / (V_{H_2O_2})$, при необходимости, графически уточняют значения соответствующих величин оптической плотности ($A_{\text{уточнённая}}$) и заносят их в приведенную ниже таблицу (в случае отсутствия расхождений используют экспериментально определённую A ($A_{\text{эксперимент}}$)).

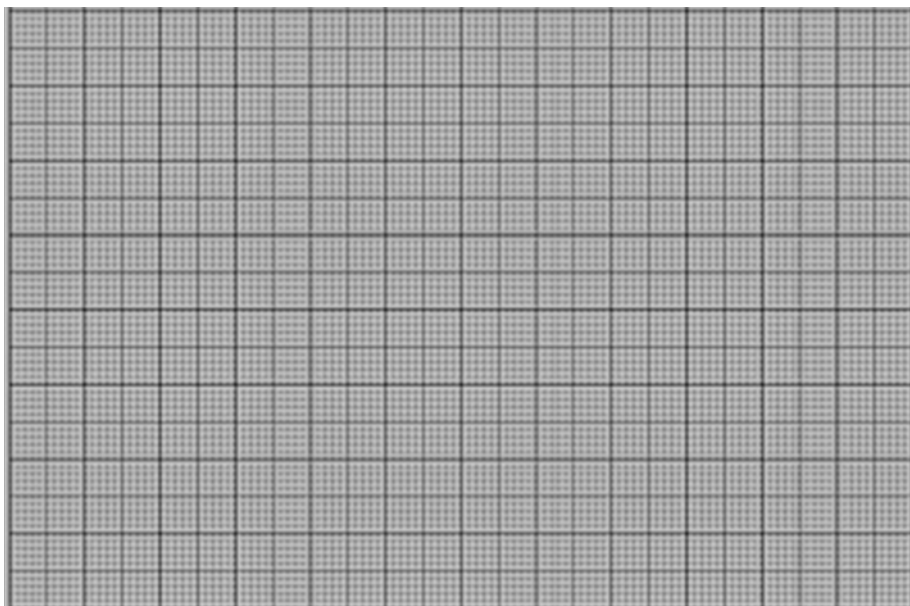


Рис. Графическая зависимость $A = f(C(H_2O_2))$ для работы № 7

3. Для полученных значений A вычисляют величины $\frac{1}{m_A}$ по формуле

$$\frac{1}{m_A} = \frac{l}{A}, \text{ где } m_A - \text{модуль оптической плотности, а также ряд значений } \frac{1}{V_L^n}, \text{ где}$$

$V_L - V(H_2O_2)$, а n – задаваемые координационные числа от 1 до 3, и составляют ниже приведенную таблицу данных для построения графической зависимости

$$\frac{1}{V_L^n} = f\left(\frac{1}{m_A}\right). \text{ Вычисления приложить.}$$

Таблица. Данные для определения состава комплекса титана (IV) методом Асмуса для работы № 7

$V_{H_2O_2}, \text{ мл}$	$\left(\frac{1}{V_{H_2O_2}}\right)^{1*}$	$\left(\frac{1}{V_{H_2O_2}}\right)^{2*}$	$\left(\frac{1}{V_{H_2O_2}}\right)^{3*}$	$A_{\text{эксперимент}} / (A_{\text{уточнённая}})$	$\frac{1}{m_A} = \frac{l}{A}$
0,25					
0,5					
0,75					
1,0					
1,25					

$1^*, 2^*, 3^*$ – задаваемые координационные числа; l – толщина поглощающего слоя

4. На приведенном ниже рисунке строят три графических зависимости $\frac{1}{V_L^n}$ (где $n = 1, 2, 3$ – задаваемые координационные числа (*ось x*)) от $\frac{1}{m_A}$ (*ось y*), как показано на рис. 16. График, выражающийся прямой линией, будет отвечать истинному значению n (составу комплекса).

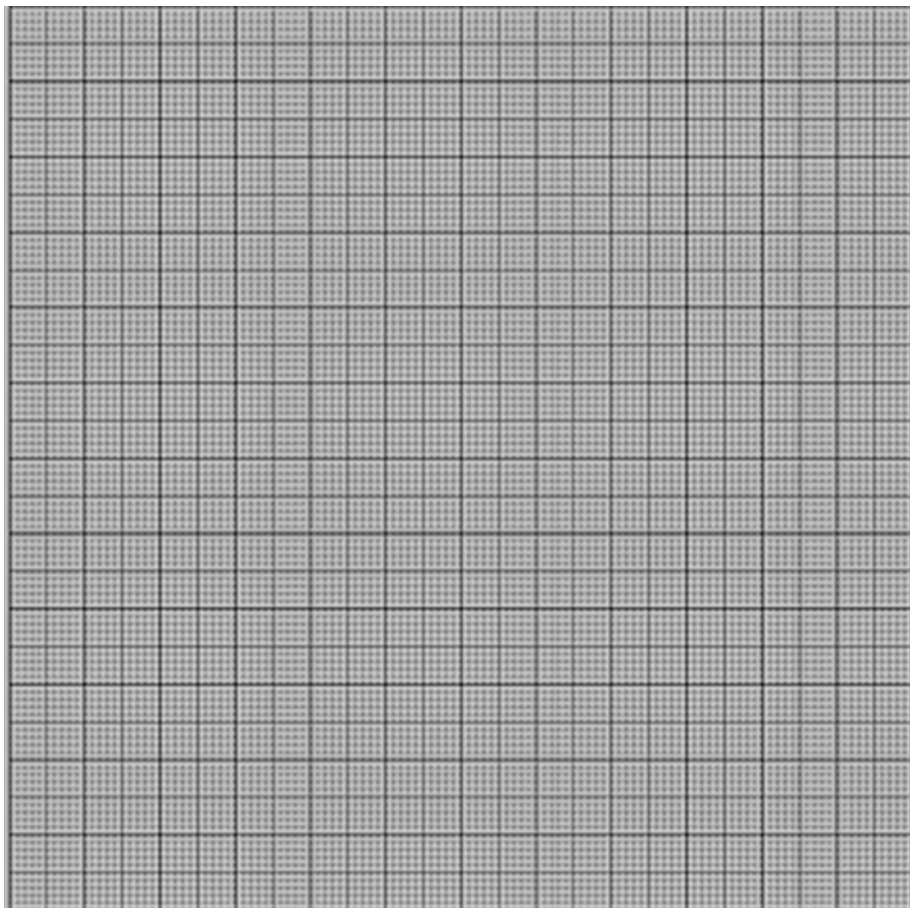


Рис. График $\frac{1}{V_L^n}$ (где $n = 1, 2, 3$ – задаваемые координационные числа) $\frac{1}{m_A}$ для № 7

Состав комплекса =

Подпись руководителя практикума-----

4.3.5. Метод отношения наклонов Гарвея-Меннинга

Метод применяют для исследования реакций, в результате которых образуется один достаточно прочный комплекс. Используются результаты измерения оптической плотности двух серий растворов, приготовленных по методу молярных отношений.

Первая серия представляет собой сдвиг равновесия по металлу ($C_L = \text{const}$). В этом случае, при соблюдении условия $C_L > C_M$, из-за большого избытка реагента L можно считать, что компонент M будет полностью переходить в комплекс M_mL_n с концентрацией C_M/m . Измеряют оптическую плотность растворов серии (значения A_1) и строят графическую зависимость $A_1 = f(C_M)$ (рис. 17), которая выражается уравнением:

$$A_1 = k_1 \cdot C_M/m$$

k_1 – коэффициент пропорциональности;

C_M – концентрация металла в каждом растворе серии;

Таким образом, тангенс угла наклона этой прямой (угловой коэффициент, b_1) будет равен: $b_1 = k_1/m$.

Для второй серии (сдвиг равновесия по лиганду, $C_M = \text{const}$, $C_M > C_L$) строят графическую зависимость $A_2 = f(C_L)$ (рис. 17), которая представляет собой прямую, описываемую

уравнением $A_2 = k_2 \cdot C_L/n$. Тангенс угла её наклона (угловой коэффициент, b_2) соответственно равен: $b_2 = k_2/n$

Применяя основной закон светопоглощения (21) к выражениям для A_1 и A_2 , приходят к уравнениям:

$$A_1 = k_1 \cdot C_M/m = b_1 \cdot C_M = \varepsilon l \cdot C_M/m$$

$$A_2 = k_2 \cdot C_L/n = b_2 \cdot C_L = \varepsilon l \cdot C_L/n$$

Отсюда:

$$b_1 = \varepsilon l/m$$

$$b_2 = \varepsilon l/n$$

Разделив одно равенство на другое, находят отношение угловых коэффициентов (45), которое равно отношению стехиометрических коэффициентов в формуле комплекса:

$$\frac{b_1}{b_2} = \frac{n}{m} \quad (45)$$

Следует отметить, что в случае образования комплекса состава ML , влияние одинакового избытка (L) или (M) при постоянной и одинаковой концентрации второго компонента на сдвиг равновесия реакции сказывается идентично (рис. 18).

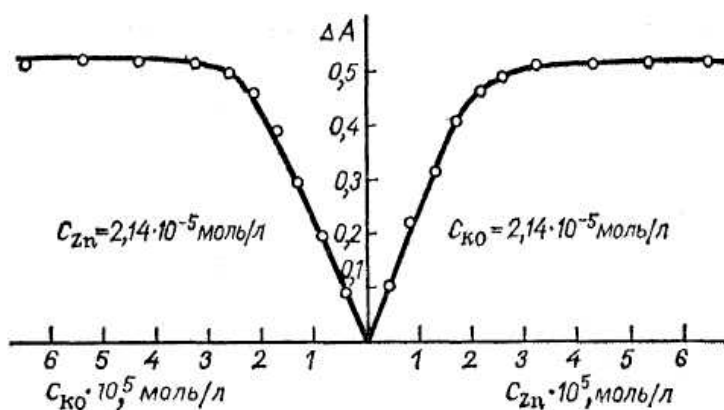


Рис. 18. Определение состава комплекса Zn^{2+} с ксиленоловым оранжевым (КО) методом сдвига равновесия

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

Определение состава комплекса титана (IV) с пероксидом водорода методом Гарвея-Меннинга

(Предварительно проработать подраздел 4.3.5)

Оборудование:

Мерные колбы на 25 мл – 10 шт.
Мерные пипетки на 10 мл – 1 шт, на 5 мл –
2 шт, на 1 мл – 2 шт.

Реактивы:

$C(\text{TiCl}_4) = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $V = 25$ мл
 $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $V = 25$ мл
 $C(1/z \text{ HCl}) = 2$ моль/л, $V = 250$ мл

Ход работы:

- Для определения состава комплекса по методу отношения наклонов готовят две серии растворов насыщения – по L ($C_M = \text{const}$) и M ($C_L = \text{const}$).

Серия I ($C(\text{TiCl}_4) = \text{const}$)

В мерные колбы на 25 мл вносят по 2,5 мл 0,01 М раствора TiCl_4 и 0,25, 0,5, 0,75, 1,0 и 1,25 мл 0,01 М раствора H_2O_2 . Объемы растворов доводят до метки 2 н. раствором HCl (таблица).

Серия II ($C(\text{H}_2\text{O}_2) = \text{const}$)

В мерные колбы на 25 мл вносят по 2,5 мл 0,01 М раствора H_2O_2 и 0,25, 0,5, 0,75, 1,0 и 1,25 мл 0,01 М раствора TiCl_4 . Объемы растворов доводят до метки 2 н. раствором HCl (таблица).

Таблица. Данные серии насыщения по H_2O_2 в системе $\text{TiCl}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$ (серия I) для № 8

№ п/п	$V(\text{TiCl}_4)$, мл	$V(\text{H}_2\text{O}_2)$, мл	$C(\text{Ti}^{4+}) \cdot 10^3$, моль/л	$C(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot 10^3$, моль/л	М:Л	Т, %	$A = -\lg \frac{T}{100}$
1	2,5	0,25					
2	2,5	0,5					
3	2,5	0,75					
4	2,5	1,0					
5	2,5	1,25					

Таблица. Данные серии насыщения по Ti^{4+} в системе $\text{TiCl}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$ (серия II) для № 8

№ п/п	$V(\text{H}_2\text{O}_2)$, мл	$V(\text{TiCl}_4)$, мл	$C(\text{Ti}^{4+}) \cdot 10^3$, моль/л	$C(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot 10^3$, моль/л	М:Л	Т, %	$A = -\lg \frac{T}{100}$
1	2,5	0,25					
2	2,5	0,5					
3	2,5	0,75					
4	2,5	1,0					
5	2,5	1,25					

Пропускание растворов двух серий (Т, %) **измеряют через 2 часа** после приготовления при $\lambda = 420 \text{ нм}$ и $l = 1 \text{ см}$. **Раствор сравнения – вода.**

Результаты измерений, вычисленные значения А, концентраций реагентов (по приведенным ниже формулам) и их соотношения в каждой колбе заносят в таблицу.

$$C_{\text{Ti}} = \frac{V_{\text{аликв.}} \cdot 1 \cdot 10^{-2}}{25 \text{ мл}};$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{V_{\text{аликв.}} \cdot 1 \cdot 10^{-2}}{25 \text{ мл}}.$$

2. По полученным данным на соответствующем рисунке для работы № 8 строят графики зависимости $A = f(C(\text{H}_2\text{O}_2))$ и $A = f(C(\text{TiCl}_4))$, как показано на рис.18, затем **определяют тангенсы углов наклона** полученных прямых (см. рис. 17) и вычисляют **соотношение металла и лиганда** в комплексе:

- тангенс угла наклона прямой $A = f(C(\text{H}_2\text{O}_2))$ равен **l**;
- тангенс угла наклона прямой $A = f(C(\text{TiCl}_4))$ равен **m**.

Для реакции $m\text{Ti} + l \text{H}_2\text{O}_2 = [\text{Ti}_m(\text{H}_2\text{O}_2)_l]^{4+}$

$$\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{Ti}^{4+}]} = \frac{l}{m} = \text{коорд. число}$$

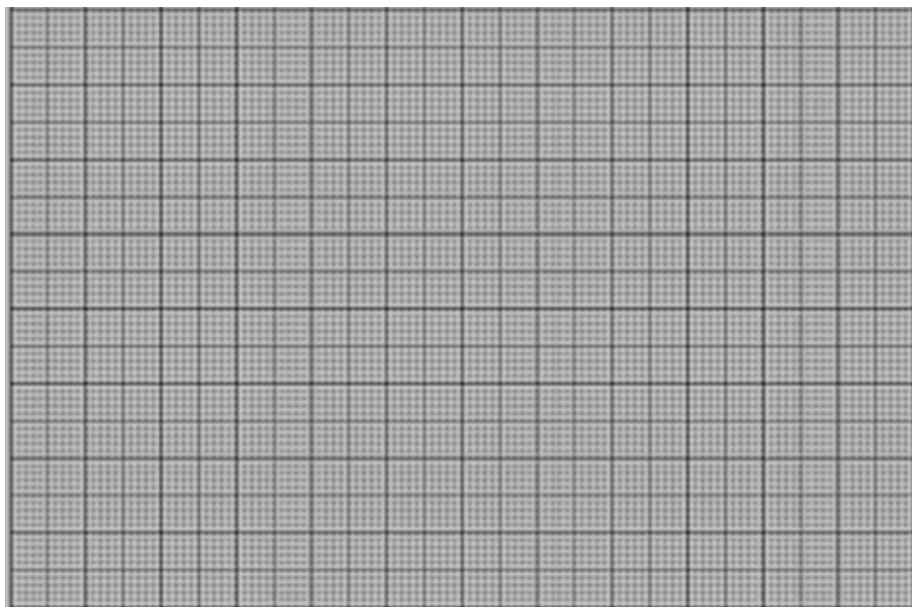


Рис. Графические зависимости $A = f(C(\text{H}_2\text{O}_2))$ и $A = f(C(\text{TiCl}_4))$ для работы № 8
Рассчёт:

Подпись руководителя практикума-----

4.3.6. Графический метод Шварценбаха

Метод используют для определения ε_{ML} и $\beta(ML)$ умеренно прочного комплекса известного состава ML в условиях избытка лиганда и, как правило, отсутствия поглощения реагирующих компонентов. Для расчета используют результаты измерения оптической плотности растворов серии насыщения по лиганду ($C_M = \text{const}$).

Константа образующегося в растворе комплекса ML равна $\beta(ML) = \frac{[ML]}{[M][L]}$. Если $\varepsilon_M = \varepsilon_L = 0$ и $l = 1\text{ см}$, то, с учётом закона светопоглощения (21), $[ML] = \frac{A}{\varepsilon_{ML}}$.

Используя уравнения балланса (11, 12), выражают $[M]$ и $[L]$ через C_M и C_L (уравнения 46, 47). Полученные значения подставляют в выражение для $\beta(ML)$ и получают уравнение (48):

$$[M] = C_M - [ML] = C_M - \frac{A}{\varepsilon_{ML}} \quad (46)$$

$$[L] = C_L - [ML] = C_L - \frac{A}{\varepsilon_{ML}} \quad (47)$$

$$\beta(ML) = \frac{\frac{A}{\varepsilon_{ML}}}{\left(C_M - \frac{A}{\varepsilon_{ML}}\right) \cdot \left(C_L - \frac{A}{\varepsilon_{ML}}\right)} \quad (48)$$

Для нахождения ε_{ML} и $\beta(ML)$ преобразуют (48) в уравнение прямой линии (49):

$$\frac{C_M}{A} = \frac{1}{\varepsilon_{ML}} + \frac{1}{(\varepsilon_{ML} \cdot \beta(ML))} \cdot \frac{1}{\left(C_L - \frac{A}{\varepsilon_{ML}}\right)} \quad (49)$$

$$y = b + a \cdot x$$

Т.к. в условиях избытка лиганда $C_L \gg [ML]$, то, с учетом (47), уравнение (49) упрощается ($C_L - \frac{A}{\varepsilon_{ML}} \approx C_L$) и выражается прямой линией в координатах

$\frac{C_M}{A} = f\left(\frac{1}{C_L}\right)$ (рис. 19). Отрезок, отсекаемый ею на оси ординат, равен приближенному значению $\frac{1}{\varepsilon_{ML}}$, используя которое, рассчитывают разность $(C_L - \frac{A}{\varepsilon_{ML}})$.

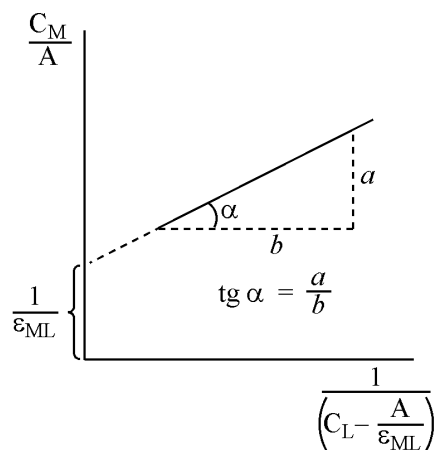
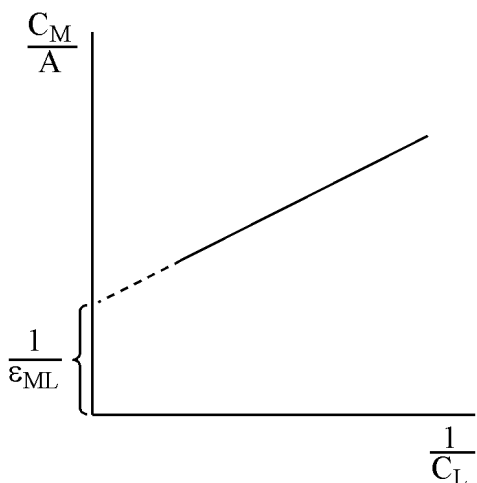


Рис. 19. Графическое определение приближенного значения ε_{ML} .

Рис. 20. Графическое решение уравнения (49). Определение ε_{ML} и $\beta(ML)$.

Затем в соответствии с (49) строят прямую $\frac{C_M}{A} = f\left(1/\left(C_L - \frac{A}{\varepsilon_{ML}}\right)\right)$ (рис. 20) и графически находят уточнённое значение ε_{ML} ($1/\varepsilon_{ML}$ — отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат). Константу $\beta(ML)$ рассчитывают с учётом того, что значение $1/(\varepsilon_{ML} \cdot \beta(ML))$ равно тангенсу угла наклона прямой.

Если при выбранной длине волны поглощает и комплекс, и лиганд, то при условии $l = 1$ см, уравнение (49) принимает вид (50):

$$\frac{C_M}{\Delta A} = \frac{1}{\Delta \varepsilon} + \frac{1}{(\Delta \varepsilon \cdot \beta(ML))} \cdot \frac{1}{\left(C_L - \frac{\Delta A}{\Delta \varepsilon}\right)} \quad (50)$$

$\Delta \varepsilon$ — разность молярных коэффициентов светопоглощения комплекса и лиганда;

ΔA — разность оптических плотностей раствора комплекса и лиганда;

C_L — переменная концентрация лиганда;

4.3.7. Способ Клотца

Способ применим для определения значений ε_{ML_n} и $\beta(ML_n)$ умеренно прочных комплексов в условиях, когда поглощает комплекс или все компоненты системы. **Он требует** предварительного определения состава комплекса и коэффициентов светопоглощения исходных компонентов ε_M и ε_L .

Для реакции $M + nL \rightleftharpoons ML_n$ суммарная оптическая плотность с учетом (22) равна $A_{\text{общ}} = A_{ML_n} + A_M + A_L$. Если $[ML_n]$ пропорциональна (A), то при постоянной концентрации C_L и переменной C_M , в условиях $C_M \gg C_L$, степень комплексообразования (α) равна (51):

$$\alpha(ML_n) = \frac{[ML_n]}{C_L} = \frac{(A_{\text{общ}} - A_M - \varepsilon_L \cdot C_L \cdot l)}{[C_L \cdot l \cdot (\varepsilon_{ML_n} - \varepsilon_M - n \cdot \varepsilon_L)]} \quad (51)$$

Применяя уравнения материального баланса (11, 12), в ниже приведенном уравнении равновесные концентрации всех компонентов выражают через степень (α) и получают (52):

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

$$[ML_n] = \alpha \cdot C_L$$

$$\beta_{ML_n} = \frac{\alpha \cdot C_L}{(C_M - \alpha C_L)(C_L - n \cdot \alpha C_L)^n} = \frac{\alpha}{(C_M - \alpha C_L)(1 - n \cdot \alpha)^n \cdot C_L^{n-1}} \quad (52)$$

Для определения в выражении (51) истинного значения ε_{ML_n} готовят серию растворов насыщения по металлу ($C_L = \text{const}$) в условиях большого его избытка $C_M \gg C_L$ (10:1).

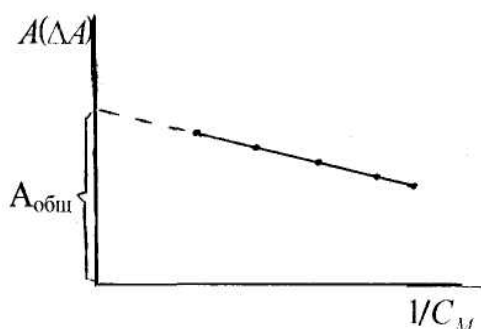


Рис. 21. Определение оптической плотности раствора ($A_{\text{общ}}$) графической экстраполяцией на бесконечно большую концентрацию C_M

Затем измеряют оптические плотности полученных растворов и строят график зависимости $A = f(1/C_M)$ или $\Delta A = f(1/C_M)$, где $\Delta A = A_{\text{общ}} - A_M$ (рис. 21).

Экстраполяцией прямолинейного участка кривой до пересечения с осью ординат ($1/C_M \approx 0$), получают значение $A_{\text{общ}}$, с помощью которого по уравнению (53) рассчитывают ε_{ML_n} :

$$\varepsilon_{ML_n} = \frac{(A_{\text{общ}} - \varepsilon_M \cdot C_M)}{C_L \cdot l} \quad (53)$$

Если при выбранной длине волны $\varepsilon_M = 0$, то уравнение (53) упрощается (54):

$$\varepsilon_{ML_n} = \frac{A_{\text{общ}}}{C_L \cdot l} \quad (54)$$

Используя вычисленное значение ε_{ML_n} , рассчитывают степень комплексообразования (α) и константу $\beta(ML_n)$ по уравнениям (51, 52).

Преимуществом способа Клотца является возможность определения ε_{ML_n} в условиях поглощения лиганда при неизвестном ε_L , а также вычисление ε_{ML_n} и $\beta(ML_n)$ комплекса состава $M : L > 1:1$.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №9

Определение молярного коэффициента светопоглощения роданидно-го комплекса Fe (III) способом Клотца

(Предварительно проработать подраздел 4.3.7)

Оборудование:

Мерные колбы на 25 мл – 7 шт., 100 мл – 1 шт. Мерные пипетки на 10 мл – 2 шт., 5 мл – 2 шт.

Реактивы:

<u>концентрация и объём растворов</u>	<u>приготовление раствора</u>
$C_{\text{HNO}_3} = 0,5$ моль/л, $V = 50$ мл	
$C(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 3 \cdot 10^{-2}$ моль/л $V(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 25$ мл $M(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 270,5$ г/моль $m(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = C \cdot V \cdot M = 0,2027$ г	Навеску $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ внести в колбу на 25 мл и довести до метки водой.
$C_{\text{KSCN}} = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л $M_{\text{KSCN}} = 97,94$ г/моль $V_{\text{р-ра KSCN}} = 100$ мл $m_{\text{KSCN}} = 0,0392$ г	Навеску соли внести в колбу на 100 мл и довести до метки водой.

Ход работы:

1. В шесть мерных колб на 25 мл наливают по 5 мл 0,5 н раствора HNO_3 , 2 мл $4 \cdot 10^{-3}$ М раствора KSCN , а затем прибавляют 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0 мл 0,03 М раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (см. таблицу). Объемы растворов доводят до метки водой пипеткой. Через **20 мин** после сливания исходных растворов измеряют пропускание (T , %) на спектрофотометре на $\lambda = 460 \text{ нм}$ и $l = 1 \text{ см}$.

2. Результаты измерений, рассчитанную величину A , концентрации реагентов Fe^{3+} и SCN^- в каждой колбе серии с использованием приведенных ниже формул (выведены на основе (27') и (27'')) записывают в таблицу и строят график зависимости $A = f(C_{\text{Fe}^{3+}})$ на рисунке для работы № 9.

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{V_{\text{аликв.}} \cdot C_{\text{исх}}(\text{Fe}^{3+})}{25 \text{ мл}}; \quad C_{\text{SCN}^-} = \frac{V_{\text{аликв.}} \cdot C_{\text{исх}}(\text{SCN}^-)}{25 \text{ мл}}.$$

Таблица. Данные серии насыщения по металлу (Fe^{3+}) в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{SCN}^-$

№ колбы	V_{HNO_3}	V_{SCN^-}	$V_{\text{Fe}^{3+}}$	$C_{\text{SCN}} \cdot 10^3$	$C_{\text{Fe}^{3+}} \cdot 10^3$	T , %	A
1	5	2	0,5	0,32	0,6		
2	5	2	1				
3	5	2	2				
4	5	2	3				
5	5	2	4		6,0		
6	5	2	5		6,0		

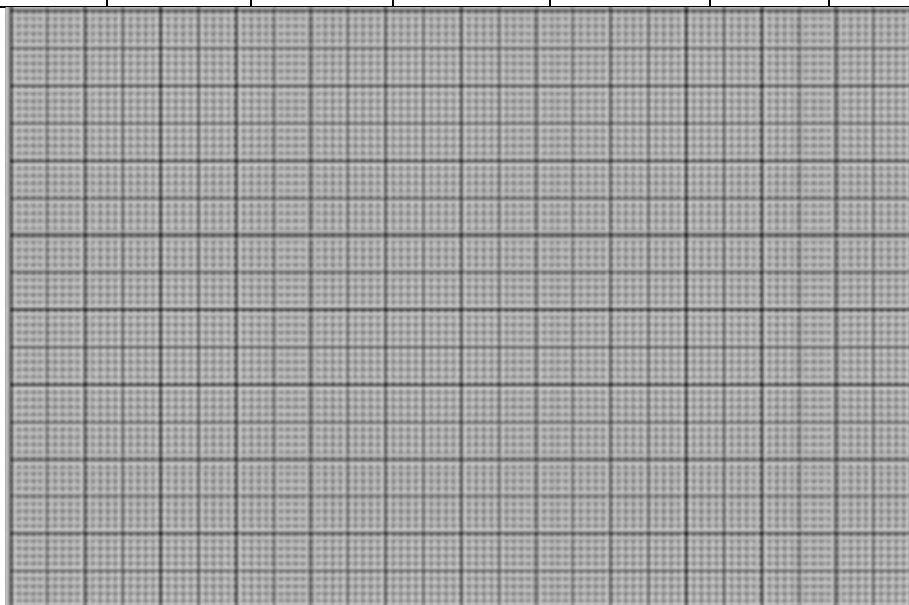


Рис. Зависимость в координатах $A = f(C_{\text{Fe}^{3+}})$ в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{SCN}^-$ для работы № 9.

Рис. Зависимость в координатах $A = f(C(\text{TiCl}_4))$ в системе $\text{TiCl}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$ для работы № 10.

3. На графике $A = f(C_{\text{Fe}^{3+}})$ в области *близкой к насыщению* в пределах $C(\text{Fe}^{3+}) = 3,6 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-3}$ моль/л ($C_{\text{Fe}^{3+}} \gg C_{\text{SCN}^-}$) выбирают ряд значений $C_{\text{Fe}^{3+}}$ (не менее пяти), рассчитывают величины $\left(\frac{1}{C_{\text{Fe}^{3+}}}\right)$, определяют для них величины A и заносят данные в приведенную ниже таблицу.

Таблица. Данные для расчета устойчивости комплекса железа (III) (работа № 9) и комплекса титана (IV) (работа № 10) методом Клотца

№ точки для работы № 9	$C_{\text{Fe}^{3+}} \cdot 10^3$, моль/л	$\frac{1}{C_{\text{Fe}^{3+}}} \cdot 10^{-3}$, л/моль	A
№ точки для работы № 10	$C_{\text{Ti}^{4+}} \cdot 10^3$, моль/л	$\frac{1}{C_{\text{Ti}^{4+}}} \cdot 10^{-3}$, л/моль	A
1			
2			
3			
4			
5			

4. Строят зависимость в координатах $A = f\left(\frac{1}{C_{\text{Fe}^{3+}}}\right)$ на приведенном ниже рисунке (масштаб *по оси абсцисс* 2 см = $0,1 \cdot 10^{-3}$ значения $\frac{1}{C_{\text{Fe}^{3+}}} \cdot 10^{-3}$); *затем*, экстраполируя прямолинейный участок построенной кривой до пересечения с осью ординат (A), получают значение $A_{\text{общ}}$, как показано на рис. 21.

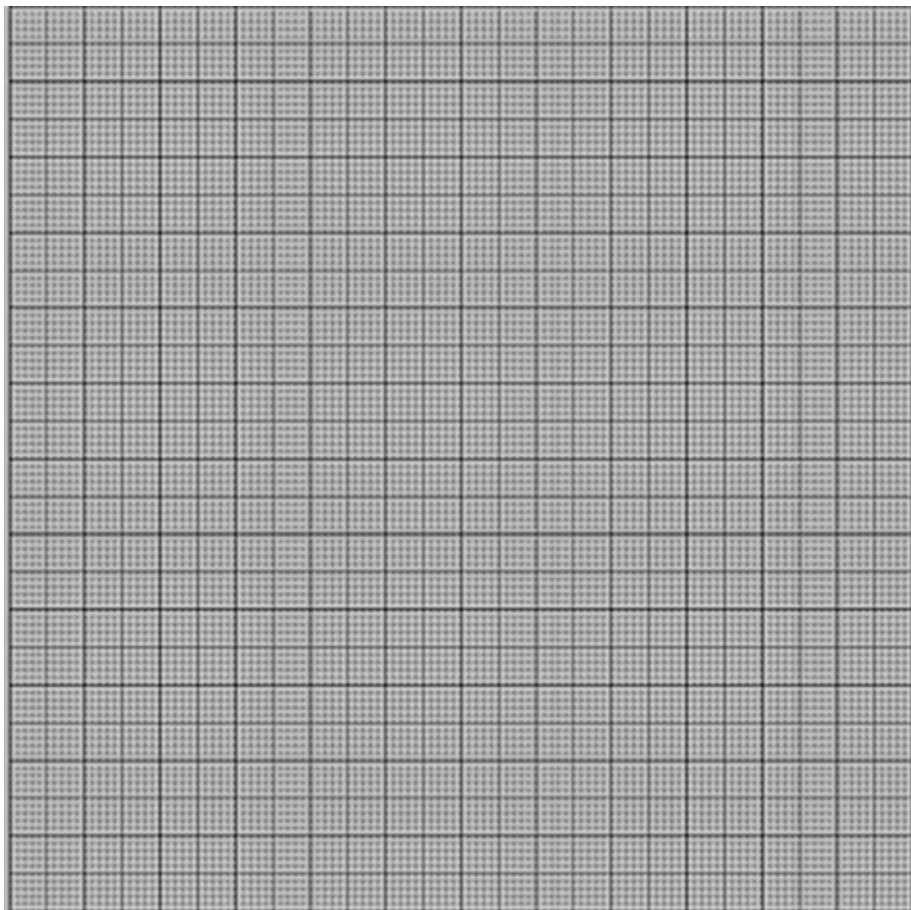


Рис. Зависимость в координатах $A = f\left(\frac{1}{C_{\text{Fe}^{3+}}}\right)$. Графическое определение $A_{\text{общ}}$ методом Клотца для работы № 9.

Рис. Зависимость в координатах $A = f\left(\frac{1}{C_{\text{Ti}^{4+}}}\right) \cdot 10^{-3}$. Графическое определение $A_{\text{общ}}$ методом Клотца для работы №10.

5. Затем вычисляют $\varepsilon_{[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}}$ в соответствии с уравнением (54) по формуле приведенной ниже:

$$\varepsilon_{[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}} = \frac{A_{\text{общ.}}}{C_{\text{SCN}^-} \cdot l}$$

где C_{SCN^-} – постоянная концентрация ионов SCN^- в растворах серии.

Расчёты:

$$\varepsilon_{[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}} =$$

Подпись руководителя практикума-----

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10

Определение молярного коэффициента светопоглощения комплекса титана(IV) с пероксидом водорода способом Клотца

(Предварительно проработать подраздел 4.3.7)

Оборудование:

Мерные колбы на 25 мл – 7 шт.

Мерные пипетки на 10 мл – 1шт, 5 мл – 2 шт.

Реактивы:

$C(\text{TiCl}_4) = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $V = 25$ мл

$C(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $V = 25$ мл

$C(1/2 \text{ HCl}) = 2$ моль/л, $V = 250$ мл

Ход работы:

1. В мерные колбы на 25 мл вносят по 2,5 мл 0,01 М раствора H_2O_2 и 0,25, 0,5, 1,0, 1,25, 2,5, 3,75 и 5,0 мл 0,01 М раствора TiCl_4 . Объемы растворов доводят до метки 2 н. раствором HCl . Пропускание (T , %) измеряют **через 2 часа** после приготовления растворов при $\lambda = 420$ нм и $l = 1$ см. **Раствор сравнения – вода.**

2. Результаты измерений, вычисленные значения A , концентраций C_{Ti} и $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ и их соотношения в каждой колбе серии заносят в приведенную ниже таблицу.

$$C_{\text{Ti}} = \frac{V_{\text{аликв.}} \cdot 1 \cdot 10^{-2}}{25 \text{ мл}};$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{V_{\text{аликв.}} \cdot 1 \cdot 10^{-2}}{25 \text{ мл}}.$$

Таблица. Данные серии насыщения по TiCl_4 в системе $\text{TiCl}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$ для работы № 10

№ п/п	$V(\text{H}_2\text{O}_2)$, мл	$V(\text{TiCl}_4)$, мл	$C(\text{Ti}^{4+}) \cdot 10^3$, моль/л	$C(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot 10^3$, моль/л	М:Л	T , %	$A = -\lg \frac{T}{100}$
1	2,5	0,25	0.1	1			
2	2,5	0,5					
3	2,5	1,0					
4	2,5	1,25					
5	2,5	2,5					
6	2,5	3,75					
7	2,5	5.0	2.0				

3. На основании полученных данных **на рисунке в работе № 9** «Зависимость в координатах $A = f(C(\text{TiCl}_4))$ в системе $\text{TiCl}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$ для работы № 10» строят зависимость $A = f(C(\text{TiCl}_4))$ в масштабе **по оси абсцисс** $\sim 1 \text{ см} = 0,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л TiCl_4 .

4. На построенном графике в условиях **близких к насыщению** в области, где $C(\text{TiCl}_4) \sim 0.7$ моль/л – 2 моль/л, выбирают ряд точек (не менее пяти),

определяют для них значения A , $C_{Ti^{4+}}$ и рассчитывают значения $\left(\frac{1}{C_{Ti^{4+}}}\right)$ (данные заносят в приведенную в работе № 9 таблицу «Данные для расчета...».

2. Строят график зависимости в координатах $A = f\left(\frac{1}{C_{Ti^{4+}}}\right)$ на рисунке в работе № 9 «Зависимость в координатах $A = f\left(\frac{1}{C_{Ti^{4+}}} \cdot 10^{-3}\right)$...» и, экстраполируя пря-

молинейный участок кривой до пересечения с осью ординат (A), получают значение $A_{общ.}$, как показано на рис. 21.

Затем вычисляют $\varepsilon_{[Ti(H_2O_2)]^{4+}}$ в соответствии с уравнением (54) по формуле приведенной ниже:

$$\varepsilon = \frac{A_{общ.}}{C_{H_2O_2} \cdot l}, \text{ где } C_{H_2O_2} - \text{постоянная концентрация } H_2O_2 \text{ в растворах серии.}$$

Расчёты:

$$\varepsilon_{[Ti(H_2O_2)]^{4+}} =$$

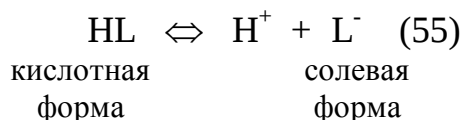
Подпись руководителя практикума-----

4.3.8. Метод стехиометрического разбавления Комаря. Графический вариант Толмачёва- Комаря

Метод Комаря является универсальным. Его можно применять для определения β_{MLn} и ε_{MLn} комплексов, в которых в качестве лигандов выступают слабые электролиты (индикаторы, кислоты), если известна их диссоциация, например $H_3L^{3-} \rightleftharpoons H^+ + H_2L^{4-}$. В этом случае необходимо **знать уравнение комплексообразования и соответственно состав образующегося комплекса**.

Методы определения констант диссоциации органических реагентов, являющихся слабыми кислотами (HL , K_{HL}) основаны на совместном решении уравнений законов светопоглощения (21) и действующих масс. Большинство методов позволяет рассчитать лишь кажущуюся K_{HL} , так как она зависит от ионной силы раствора (глава 1.1).

Если органический лиганд диссоциирует как **одноосновная кислота** по уравнению (55), то суммарное значение оптической плотности раствора $A_{общ}$ с учетом (23) равно (56):



$$A_{общ} = A_{HL} + A_L = \varepsilon_{HL} \cdot l \cdot (C_{HL} - [L^-]) + \varepsilon_L \cdot l \cdot [L^-] \quad (56)$$

$(C_{HL} - [L^-])$ – равновесная концентрация $[HL]$;

ε_{HL} , ε_L – молярные коэффициенты светопоглощения кислотной и солевой форм лиганда, соответственно;

Преимуществом метода Комаря является возможность расчета K_{HL} без предварительного определения ε_{HL} и ε_L в области максимального светопоглощения HL и L^- , т.к. иногда это практически невозможно из-за наложения соответствующих спектров.

Для определения K_{HL} готовят несколько серий растворов (i, k, n и т.д.) с постоянной концентрацией реагента (C_{HL}) и различными значениями pH, а затем измеряют их оптические плотности при выбранной длине волны (λ), как показано в табл. 3:

Таблица 3. Результаты i -, k -, n -го опытов для определения K_{HL} методом Комаря

Номер опыта	i	k	n
pH	3	8	10
$[H]^+$, моль/л	10^{-3}	10^{-8}	10^{-10}
A	0.017	0.516	0.705

Применяя закон действующих масс к уравнению (55), получают (57):

$$K_{HL} = \frac{[H^+][L^-]}{[HL]} = \frac{[H^+][L^-]}{(C_{HL} - [L^-])} \quad (57)$$

Решая совместно уравнения (56) и (57) относительно $[L^-]$, получают уравнение с тремя неизвестными K_{HL} , ε_{HL} , ε_L – (58):

$$A_{общ} \cdot K_{HL} - K_{HL} \cdot \varepsilon_L C_{HL} \cdot l = [H^+] \cdot \varepsilon_{HL} C_{HL} l - [H^+] \cdot A_{общ} \quad (58)$$

Применяя (58) к данным трех опытов (табл. 3), получают систему трёх уравнений (59-61), решение которой позволяет определить каждую из неизвестных величин K_{HL} , ε_{HL} , ε_L отдельно:

$$K_{HL} = \frac{([H^+]^i - [H^+]^k)(A^i[H]^i - A^n[H^+]^n) - ([H^+]^i - [H^+]^n)(A^i[H^+]^i - A^k[H^+]^k)}{(A^i - A^k)([H^+]^i - [H^+]^n) - (A^i - A^n)([H^+]^i - [H^+]^k)} \quad (59)$$

$$\varepsilon_{HL} = \frac{1}{C_{HL} l} \cdot \frac{(A^i - A^k)(A^i[H^+]^i - A^n[H^+]^n) - (A^i - A^n)(A^i[H^+]^i - A^k[H^+]^k)}{(A^i - A^k)([H^+]^i - [H^+]^n) - (A^i - A^n)([H^+]^i - [H^+]^k)} \quad (60)$$

$$\varepsilon_L = \frac{A^i A^k [H^+]^n ([H^+]^i - [H^+]^k) + A^k A^n [H^+]^i ([H^+]^k - [H^+]^n) - A^i A^n [H^+]^k ([H^+]^i - [H^+]^n)}{C_{HL} l \cdot ([H^+]^i - [H^+]^k)(A^i[H^+]^i - A^n[H^+]^n) - ([H^+]^i - [H^+]^n)(A^i[H^+]^i - A^k[H^+]^k)} \quad (61)$$

, где A^i , A^k , A^n – значения суммарных оптических плотностей, обусловленных поглощением HL и L^- , для i -, k -, n -го опытов;

Если можно выбрать такой участок спектра, где поглощает только одна из равновесных форм реагента ($[HL]$ или $[L^-]$), то расчеты упрощаются. Так, например, в случае $\varepsilon_{HL} = 0$, оптическая плотность в соответствии с (56) будет равна:

$$A_L = \varepsilon_L \cdot l \cdot [L^-] \quad \text{или} \quad [L^-] = \frac{A_L}{\varepsilon_L \cdot l} \quad (62)$$

Подставив (62) в уравнение для K_{HL} – (57), получают, в отличие от (58), уравнение с двумя неизвестными K_{HL} и ε_L – (63):

$$K_{HL} = \frac{[H^+] \cdot A_L}{\varepsilon_L \cdot l} \bigg/ C_L - \frac{A_L}{\varepsilon_L \cdot l} \quad (63)$$

Решая (63) по данным двух опытов i и k , получают простые расчётные формулы для K_{HL} или ε_L :

$$K_{HL} = \frac{(A_L^i [H^+]^i - A_L^k [H^+]^k)}{(A_L^k - A_L^i)} \quad (64)$$

$$\varepsilon_L = \frac{A_L^i A_L^k ([H^+]^i - [H^+]^k)}{[C_{HL} l \cdot (A_L^i [H^+]^i - A_L^k [H^+]^k)]} \quad (65)$$

, где A_L^i, A_L^k – значения оптических плотностей растворов, обусловленные поглощением солевой формы лиганда (L) по данным i - и k -го опытов;

Для определения β_{MLn} и ε_{MLn} комплексов по методу Комаря готовят ряд растворов i, k, l, m ($pH = \text{const}$) с различными концентрациями реагирующих реагентов М и HL, но при постоянном их стехиометрическом соотношении, отвечающем составу комплекса ($C_{HL}/C_M = n$). Затем измеряют оптические плотности растворов при выбранной длине волны (λ) (табл. 4).

Таблица 4. Определение константы устойчивости комплекса ML по методу Комаря

№ опыта	V_M , мл	V_L мл	$C_M \cdot 10^3$, моль/л	$C_L \cdot 10^3$,	ε^{i-k} 10^{-3}	ε^{k-l} 10^{-3}	ε^{l-m} 10^{-3}	$\bar{\varepsilon}$ 10^{-3}	Кр 10^{-1}
i	3	3	1,2	1,2	5.5	5.4	5.3	5.4	2
k	2,5	2,5	1,0	1,0					
l	2,0	2,0	0,8	0,8					
m	1,5	1,5	0,6	0,6					

Измерение оптических плотностей растворов комплексов в опытах i -, k -, l -, m -го необходимо проводить в строго одинаковых условиях (pH раствора, длина волны, толщина слоя, температура, ионная сила).

Ниже представлено выражение для константы равновесия (K_p) реакции комплексообразования типа (66):



$$K_p = \frac{[H^+]^n [ML_n]}{[M^{n+}] [HL]^n} \quad (67)$$

С учетом известного состава комплекса ($C_{HL}/C_M = n$, $C_{HL} = n \cdot C_M$) и уравнений материального баланса (7, 8) приводят уравнение (67) к виду (68):

$$[M^{n+}] = C_M - [ML_n]$$

$$[HL]^n = (C_{HL} - n[ML_n])^n = (n \cdot C_M - n[ML_n])^n = n^n \cdot (C_M - [ML_n])^n$$

$$K_p = \frac{[H^+]^n [ML_n]}{[(C_M - [ML_n])^{n+1} \cdot n^n]} \quad (68)$$

Если реакция протекает без выделения ионов водорода (например $M^{n+} + nL^- \leftrightarrow ML_n$), то в выражении (68) множитель $[H^+]$ отсутствует.

Если при выбранной длине волны поглощает комплекс ML_n и один из реагирующих компонентов, например HL, оптическая плотность раствора будет равна (69):

$$A_{\text{общ}} = A_{HL} + A_{MLn}$$

$$A_{\text{общ}} = n(C_M - [ML_n]) \cdot \varepsilon_{HL} \cdot l + [ML_n] \cdot \varepsilon_{ML_n} \cdot l \quad (69)$$

Отсюда:

$$[ML_n] = \frac{nC_M \varepsilon_{HL} \cdot l - A_{\text{общ}}}{n\varepsilon_{HL} \cdot l - \varepsilon_{ML_n} \cdot l} \quad (70)$$

, где ε_{ML_n} ($\bar{\varepsilon}_{ML_n}$) – среднее значение молярного коэффициента светопоглощения комплекса

Подставив значение $[ML_n]$ из уравнения (70) в уравнение (68) для i - и k -го значений концентраций C_M и разделив полученные выражения одно на другое, получают:

$$\frac{C_M^i l \varepsilon_{ML_n} - A^i}{C_M^k l \varepsilon_{ML_n} - A^k} = \left(\frac{A^i - n\varepsilon_{HL} C_M^i}{A^k - n\varepsilon_{HL} C_M^k} \right)^{\frac{1}{n+1}} \quad (71)$$

Отсюда

$$\varepsilon_{ML_n}^{i-k} = \frac{1}{l} \left(\frac{A^i}{C_M^i} + B \cdot \frac{A^i - bA^k}{C_M^i (b - B)} \right) \quad (72)$$

$$b = \frac{C_M^i}{C_M^k} \quad B = \left(\frac{A^i - n\varepsilon_{HL} C_M^i}{A^k - n\varepsilon_{HL} C_M^k} \right)^{\frac{1}{n+1}}$$

A^i, A^k – значения оптических плотностей растворов, обусловленные поглощением комплекса и HL по данным i - и k -го опытов;

C_M^i, C_M^k – концентрация C_M в i - и k -м опыте серии

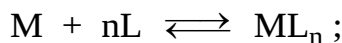
Если удастся выбрать длину волны, при которой **поглощает только комплекс**, то независимо от природы реагента (анион сильной или слабой кислоты) выражения для (B) и (72) упрощаются и принимают вид:

$$B = \left(\frac{A^i}{A^k} \right)^{\frac{1}{n+1}}$$

$$\varepsilon_{ML_n}^{i-k} = \frac{1}{l} \cdot \frac{A^{i \cdot n+1} \sqrt[n+1]{A^k} - A^{k \cdot n+1} \sqrt[n+1]{A^i}}{C^{i \cdot n+1} \sqrt[n+1]{A^k} - C^{k \cdot n+1} \sqrt[n+1]{A^i}} \quad (72')$$

Таким образом, из данных любой пары растворов по уравнению (72) или (72') определяют ряд значений ε_{ML_n} и среднее $\bar{\varepsilon}_{ML_n}$, а затем концентрацию комплекса $[ML_n]$ по (70) и значение константы равновесия K_p по (68) (табл. 4).

Если в растворе **поглощает только комплекс и реакция идет без выделения ионов водорода**, то с помощью значения $\bar{\varepsilon}_{ML_n}$ сразу рассчитывают константу устойчивости комплекса по ниже приведенной формуле:



$$\beta_{ML_n} = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n};$$

$$A = [ML_n] \cdot \bar{\varepsilon} \cdot l; \quad [ML_n] = \frac{A}{\bar{\varepsilon} \cdot l}; \quad [M] = C_M - \frac{A}{\bar{\varepsilon} \cdot l}; \quad [L] = C_M - n \cdot \frac{A}{\bar{\varepsilon} \cdot l}.$$

$$\text{Отсюда : } \beta_{ML_n} = \frac{A}{\bar{\varepsilon} \cdot l \cdot \left(C_M - \frac{A}{\bar{\varepsilon} \cdot l}\right) \left(C_M - n \cdot \frac{A}{\bar{\varepsilon} \cdot l}\right)^n} = \frac{A}{\bar{\varepsilon} \cdot l \cdot \left[\left(C_M - \frac{A}{\bar{\varepsilon} \cdot l}\right)^{n+1} \cdot n^n\right]} \quad (72'')$$

Следует отметить, что **использование уравнений 68, 70, 72 имеет некоторые ограничения:**

1. Достаточно высокая точность вычислений $[ML_n]$ и ε_{ML_n} наблюдается только в случае комплексов средней и низкой устойчивости. В случае образования очень прочных комплексов при проведении i -, k -, n -го опытов меняют условия эксперимента: используют разные соотношения $b = \frac{C_M^i}{C_M^k}$, разбавляют рас-

твор (в пределах сохранения ε_{ML_n}) или уменьшают выход комплекса уменьшением pH среды, если лиганд является слабой кислотой;

2. В случае совместного поглощения ML_n и слабой кислоты HL исследование комплексообразования проводят при $pH \leq pK_{HL}-2$;

3. Если солевая форма L^- совместно поглощает с ML_n , то при поддержании $pH < pK_{HL}-2$, светопоглощением реагента пренебрегают; при отсутствии такой возможности исследование проводят при $pH \geq pK_{HL}+2$;

4. Если значение ε_{HL} и ε_L неизвестны, то, иногда, используют условные молярные коэффициенты светопоглощения реагента (ε'_{HL}), определенные предварительно в условиях исследования светопоглощения комплекса. Однако, в этом случае расчет K_p необходимо проводить по уравнению (73), учитывающему молярные доли α_M и α_{HL} :

$$K_p = \frac{[H^+]^n [ML_n]}{(C_M - [ML_n])^{n+1} n^n a_M a_{HL}^n} \quad (73)$$

5. При несоблюдении вышеприведенных условий 2–4 в уравнения 70, 71 необходимо вводить доли α_M и α_{HL} .

Графическая интерпретация метода Комаря была впервые предложена **В.Н. Толмачевым**, который, в результате преобразования выражения для K_p , вывел уравнение (74):

$$\frac{1}{\varepsilon'} = \frac{1}{\varepsilon_{ML_n}} + Q \frac{1}{\sqrt[n+1]{A_{ML_n}^n}} \quad (74)$$

ε' – кажущийся молярный коэффициент светопоглощения;

Q – в условиях опыта постоянная величина;

A_{ML_n} – оптическая плотность раствора, обусловленная поглощением ML_n ;

n – стехиометрическое соотношение $C_L:C_M$, отвечающее составу комплекса;

Вывод из уравнения (74). В координатах $\frac{1}{\varepsilon'} = f\left(\frac{1}{\sqrt[n+1]{A_{ML_n}^n}}\right)$ уравнение

Толмачёва описывает прямую линию ($y = ax + b$), отсекающую на оси ординат отрезок, равный $\frac{1}{\varepsilon_{ML_n}}$. Так как компоненты находятся в растворах в стехиометрическом соотношении, то $[ML_n] = C_M$. Следовательно:

$$A_{MLn} = \varepsilon' \cdot C_M l \quad \longrightarrow \quad \frac{1}{\varepsilon'} = \frac{C_M l}{A_{MLn}} \quad \longrightarrow \quad \frac{C_M l}{A_{MLn}} = f\left(\frac{1}{\sqrt[n+1]{A_{MLn}^n}}\right)$$

Поэтому готовят ряд (i, k, n) растворов с различными концентрациями C_L и C_M , при соблюдении условия $C_L/C_M = n$, измеряют их оптические плотности

(A_{MLn}) и строят зависимость в координатах $\frac{C_M l}{A_{MLn}} = f\left(\frac{1}{\sqrt[n+1]{A_{MLn}^n}}\right)$. Графически

находят $\frac{1}{\varepsilon_{MLn}}$ (отрезок, отсекаемый на оси ординат) и значение Q (угловой коэффициент в уравнении (74)) как тангенс угла наклона прямой (рис. 22).

Затем рассчитывают константу равновесия реакции комплексообразования типа (66) по уравнению (75):

$$K_p = \frac{[H^+]^n \cdot l^n}{n^n \cdot \varepsilon_{MLn} \cdot Q^{n+1}} = \left(\frac{[H^+] \cdot l}{n}\right)^n \cdot \frac{1}{\varepsilon_{MLn} \cdot Q^{n+1}} \quad (75)$$

$[H^+] = 10^{-pH}$, где pH – его постоянное значение, поддерживаемое во всех растворах серии; n – состав комплекса, равный в случае (66) суммарному количеству протонов водорода, выделяющихся в реакции комплексообразования;

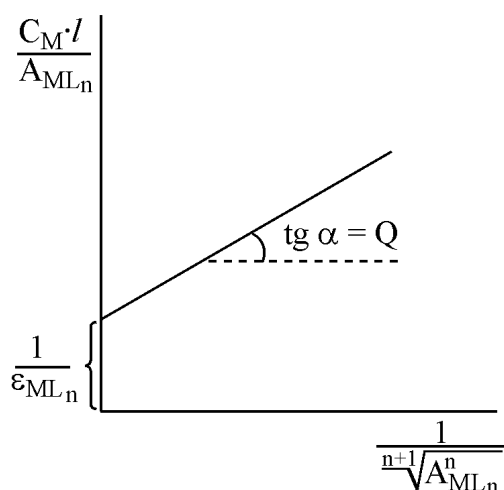


Рис. 22. Графическое определение $1/\varepsilon_{MLn}$ и Q методом Толмачёва-Комаря.

Полученное значение K_p используют для расчета β_{MLn} . При этом учитывают как константы диссоциации органического реагента HL (K_{HL}), так и образования комплекса ML_n (β_{MLn}).

Для получения выражения, связывающего K_p и β_{MLn} , в соответствии с вышеприведенной реакцией (66), проводят ряд преобразований:

– в уравнение для K_p этой реакции – (67) подставляют выражение для $[HL]$, найденное из уравнения для K_{HL} – (57):

$$K_p = \frac{[H^+]^n [ML_n]}{[M^{n+}][HL]^n} \quad \longrightarrow \quad [HL] = \frac{[H^+][L^-]}{K_{HL}} \quad \longrightarrow$$

$$K_p = \frac{[H^+]^n [ML_n]}{[M^{n+}]} \cdot \frac{(K_{HL})^n}{[H^+]^n [L^-]^n}$$

– в полученном уравнении сокращают $[H^+]^n$, вводят β_{MLn} и получают уравнение для расчета β_{MLn} через K_p и K_{HL} (76):

$$\beta_{MLn} = \frac{[ML_n]}{[M^{n+}][L^-]^n}$$

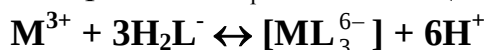
$$K_p = \frac{[ML_n]}{[M^{n+}]} \cdot \frac{(K_{HL})^n}{[L^-]^n} = \beta_{MLn} \cdot (K_{HL})^n$$

$$\beta_{ML_n} = \frac{K_p}{(K_{HL})^n} \quad (76)$$

Если реакция не сопровождается выделением H^+ -ионов, константу устойчивости комплекса рассчитывают по упрощённой формуле уравнения (75):

$$\beta_{ML_n} = \left(\frac{l}{n}\right)^n \cdot \frac{1}{\varepsilon_{ML_n} \cdot Q^{n+1}}. \quad (75')$$

Если реагент является многоосновной кислотой (H_mL) или исследование комплексообразования проводится в области рН, при котором молекулы кислоты заметно диссоциированы, то при вычислении константы устойчивости комплекса необходимо учитывать ступенчатые константы диссоциации реагента. Так для нижеприведенной реакции K_p имеет вид (77):

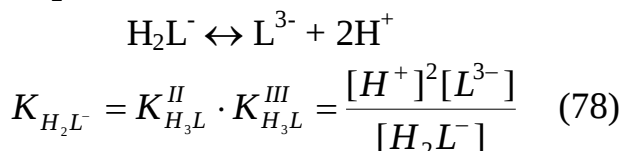


$$K_p = \frac{[H^+]^6 [ML_3^{6-}]}{[M^{3+}] [H_2L^-]^3} \quad (77)$$

Переход при комплексообразовании формы $[H_2L^-]$ в $[L^{3-}]$ описывают следующие уравнения диссоциации и соответствующие им ступенчатые константы:



Суммарно:



Значение концентрации $[H_2L^-]$ находят из уравнения (78) и подставляют в (77):

$$[H_2L^-] = \frac{[H^+]^2 [L^{3-}]}{K_{H_2L}} \quad K_p = \frac{[H^+]^6 [ML_3^{6-}]}{[M^{3+}]} \cdot \left(\frac{K_{H_2L}}{[H^+]^2 [L^{3-}]} \right)^3$$

В преобразованном уравнении для K_p сокращают $[H^+]^6$ и, с учетом выражения для $\beta_{[ML_3]^{6-}}$, получают формулу для расчета $\beta_{[ML_3]^{6-}}$ через K_p и K_{H_2L} (79):

$$\begin{array}{l} \beta_{[ML_3]^{6-}} = \frac{[ML_3^{6-}]}{[M^{3+}][L^{3-}]^3} \\ K_p = \frac{[ML_3^{6-}]}{[M^{3+}]} \cdot \left(\frac{K_{H_2L}}{[L^{3-}]} \right)^3 = K_{H_2L}^3 \cdot \beta_{[ML_3]^{6-}} \\ \beta_{[ML_3]^{6-}} = \frac{K_p}{K_{H_2L}^3} \end{array} \quad (79)$$

$$, \text{ где } K_{H_2L} = K_{H_3L}^{II} \cdot K_{H_3L}^{III}$$

$$K_p = \frac{[H^+]^6 \cdot l^3}{3^3 \cdot \varepsilon_{MLn} \cdot Q^{3+1}} = \frac{[H^+]^6 l^3}{3^3} \cdot \frac{1}{\varepsilon_{MLn} \cdot Q^{3+1}}$$

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ № 11, 12

Определение константы устойчивости и молярного коэффициента светопоглощения тиоцианатного комплекса железа (III) методом Комаря и графическим вариантом Толмачёва

(Предварительно проработать подраздел 4.3.8)

Оборудование:

Мерные колбы на 25 мл – 5 шт., на 50 мл – 1 шт.

Мерные пипетки на 2 мл – 2 шт.

Реактивы:

<i>концентрация и объём растворов</i>		
Этанол – 100 мл		
C(1/z (HNO ₃) = 0,1 моль/л, V = 50 мл		
<u>Работа № 11</u>	<u>Работа № 12</u>	<u>приготовление раствора</u>
$C_{FeCl_3} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $V_{p-pa} = 25$ мл $M_{FeCl_3 \cdot 6H_2O} = 270,2$ г/моль $m_{FeCl_3 \cdot 6H_2O} = 0,0676$ г	$C_{FeCl_3} = 0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $V_{p-pa} = 25$ мл $M_{FeCl_3 \cdot 6H_2O} = 270,2$ г/моль $m_{FeCl_3 \cdot 6H_2O} = 0,0338$ г	Навеску соли внести в колбу на 25 мл и довести 0,1 н. раствором HNO ₃ до метки.
$C_{KSCN} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $V_{p-pa} = 50$ мл $M_{KSCN} = 97,94$ г/моль $m_{навески KSCN} = 0,049$ г	$C_{KSCN} = 0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $V_{p-pa} = 50$ мл $M_{KSCN} = 97,94$ г/моль $m_{навески KSCN} = 0,049$ г	Навеску соли внести в колбу на 50 мл и довести водой до метки.

Часть 1. Определение β и ε комплекса $[Fe(SCN)]^{2+}$ методом Комаря.

В системе Fe(NO₃)₃ – KSCN – H₂O могут образовываться комплексы состава (M : L = 1:1 и 1:2), отличающиеся по устойчивости:

$$K_{d[Fe(SCN)^{2+}]} = 1,12 \cdot 10^{-3} (\mu = 0); \quad K_{d[Fe(SCN)_2^+]} = 4,4 \cdot 10^{-4} (\mu = 1,28).$$

Область доминирования того или иного комплекса зависит от pH раствора, концентраций Fe³⁺ и SCN⁻, а также их молярного соотношения. Для определения максимума светопоглощения комплекса, образующегося при **pH = 1**, вначале записывают спектры поглощения исходных реагентов, а также их смесей (рис. 9). Как видно из рисунка, положение максимума светопоглощения в условиях проведения опыта не зависит от соотношения реагентов и находится при **$\lambda = 460$ нм**, т.о. в данной системе **образуется один комплекс**.

Ход работы:

1. Для определения устойчивости комплекса $[Fe(SCN)]^{2+}$ по методу Комаря готовят несколько растворов стехиометрического состава ($C_{SCN^-} : C_{Fe^{3+}} = n=1$) с различными концентрациями C_{SCN^-} и $C_{Fe^{3+}}$.

2. Для проведения эксперимента в четыре мерные колбы на 25 мл вносят по 1, 0,75, 0,5 и 0,3 мл приготовленных: раствора FeCl₃ и такие же объёмы раствора KSCN (см. таблицу). Затем доводят растворы до метки этанолом и сразу измеряют пропускание растворов (Т, %) на **$\lambda = 460$ нм** (**$l = 0,5$ см для ра-**

боты № 11 и $l = 1$ см для работы № 12). Результаты измерения четырех опытов (i -, k -, l -, m -го), рассчитанные значения оптической плотности и концентраций реагентов заносят в таблицу.

Таблица. Данные серии для вычисления константы устойчивости комплекса $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ методом Комаря в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{SCN}^-$ для работ № 11, 12

№	$V_{\text{Fe}^{3+}}$, мл	V_{SCN^-} , мл	$C_{\text{Fe}^{3+}} \cdot 10^3$, моль/л	$C_{\text{SCN}^-} \cdot 10^3$, моль/л	T, %	$A = -\lg \frac{T}{100}$
i	1.0	1.0				
k	0.75	0.75				
l	0.5	0.5				
m	0.3	0.3				

3. Для пары растворов (i , k) вычисляют значение ε^{i-k} по формуле (72'), где C^i и C^k – концентрации $C_{\text{Fe}^{3+}}$ в i -той, k -той колбах. Аналогично рассчитывают значения ε для двух остальных пар растворов (ε^{k-l} , ε^{l-m}) и **среднее значение** молярного коэффициента светопоглощения комплекса ($\bar{\varepsilon}$) (вычисления приложить):

$$\varepsilon^{i-k} \cdot 10^{-3} =$$

$$\varepsilon^{k-l} \cdot 10^{-3} =$$

$$\varepsilon^{l-m} \cdot 10^{-3} =$$

$$(\bar{\varepsilon}) \cdot 10^{-3} =$$

3. Используя значения $C_{\text{Fe}^{3+}}$ и оптической плотности в i -той колбе, подставляют в выражение (72'') значения $\bar{\varepsilon}$, C_{Fe}^i (вместо C_m) и A^i (вместо A) и рассчитывают $\beta[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$.

Расчёт:

$$\beta[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+} =$$

Часть 2. Определение β и ε комплекса $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ методом Толмачева.

Ход работы:

1. Для определения $\varepsilon_{\text{ML}_n}$ и β_{ML_n} комплекса Fe (III) *используют* значения оптической плотности четырех растворов (*i*-, *k*-, *l*-, *m*-го) из *таблицы 1-й части работ № 10, 11*. С учетом выводов из уравнения (74) показано, что:

$$\frac{C_M \cdot l}{A_{\text{ML}_n}} = \frac{1}{\varepsilon_{\text{ML}_n}} + Q \cdot \frac{1}{\sqrt[n+1]{A_{\text{ML}_n}^n}}.$$

$$y = b + a \cdot x$$

Q – в условиях опыта постоянная величина;

A_{ML_n} - оптическая плотность раствора, обусловленная только поглощением комплекса;

n – координационное число (состав комплекса); l – толщина поглощающего слоя, см.

Поэтому для каждого *i, k, l, m*-го значения $C_{\text{Fe}^{3+}}$ и соответствующих им значений A рассчитывают ряд величин $\frac{C_{\text{Fe}} \cdot l}{A_{\text{ML}_n}}$ и $\frac{1}{\sqrt[n+1]{A_{\text{ML}_n}^n}}$ (вычисления приложить)

, заносят их в приведенную ниже таблицу.

Таблица. Данные для определения ε и $\beta[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ методом Толмачёва для работ 11, 12

№	$C_{\text{Fe}^{3+}} \cdot 10^3$, моль/л	A	$\frac{C_{\text{Fe}} \cdot l}{A_{\text{ML}_n}} \cdot 10^3$ ось y	$\frac{1}{\sqrt[n+1]{A_{\text{ML}_n}^n}}$ ось x	$1/\varepsilon_{\text{ML}_n}$	Q	β_{ML_n}
i	0,4						
k	0,3						
l	0,2						
m	0,12						

2. Затем строят зависимость в координатах $\frac{C_{\text{Fe}} \cdot l}{A_{\text{ML}_n}} = f\left(\frac{1}{\sqrt[n+1]{A_{\text{ML}_n}^n}}\right)$, графически определяют значения $\frac{1}{\varepsilon_{\text{ML}_n}}$ и Q (см. рис 22) и рассчитывают $\beta[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ по формуле (75'). Данные заносят в таблицу.

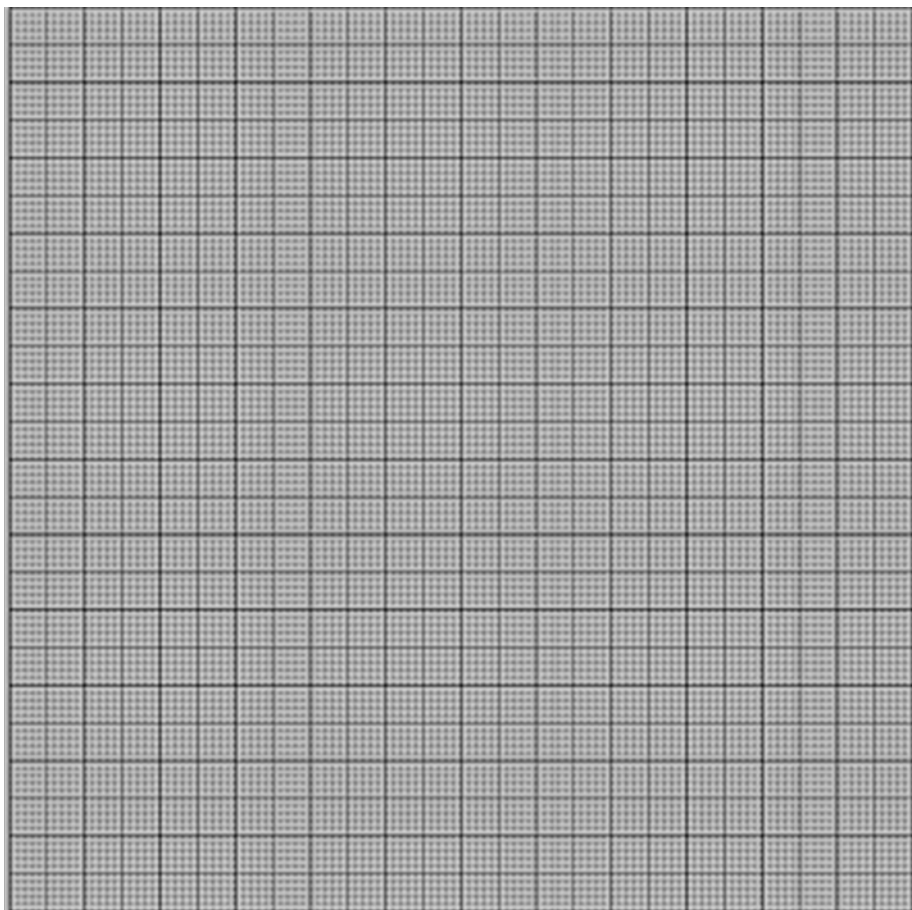


Рис. Графическая зависимость $\frac{C_{\text{Fe}} \cdot l}{A_{\text{ML}_n}} = f\left(\frac{1}{\sqrt[n+1]{A_{\text{ML}_n}^n}}\right)$ для определения $\frac{1}{\varepsilon_{\text{ML}_n}}$ и значения Q по методу Толмачева для работ № 11-14 (номер работы отметить).

Расчёт для № 11, 12:

$$\frac{1}{\varepsilon_{\text{ML}_n}} =$$

$$Q =$$

$$\beta[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+} =$$

Подпись руководителя практикума-----

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ № 13, 14

Определение константы устойчивости и молярного коэффициента светопоглощения салицилатного комплекса железа (III) – $[\text{Fe}(\text{Sal})]^+$ (№13) или сульфосалицилатного комплекса железа (III) – $[\text{Fe}(\text{Ssal})]^+$ (№14) методом Толмачева

(Предварительно проработать подраздел 4.3.8)

Оборудование:

Мерные колбы на 25 мл – 4 шт,
на 50 мл – 1 шт, на 100 мл – 2 шт.

Мерные пипетки на 10 мл – 3 шт.

Реактивы:		
<i>концентрация и объём растворов</i>		<i>приготовление раствора</i>
$C(\text{KNO}_3) = 2$ моль/л $M(\text{KNO}_3) = 101$ г/моль $V(\text{KNO}_3) = 50$ мл $m(\text{KNO}_3) = 2 \cdot 101 \cdot 0,05 = 10,1$ г		Навеску KNO_3 взвесить на технических весах, внести в колбу на 50 мл и довести водой до метки.
$C 1/2 (\text{HNO}_3) = 0,1$ моль/л $V(\text{HNO}_3) = 200$ мл		
Работа № 13	Работа № 14	
$C(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л $V(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 100$ мл $M(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 270,5$ г/моль $m(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,0676$ г		Навеску $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ внести в колбу на 100 мл и довести до метки 0,1 н. раствором HNO_3
$C(\text{H}_2\text{Sal}) = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л $V(\text{H}_2\text{Sal}) = 100$ мл $M(\text{H}_2\text{Sal}) = 138,12$ г/моль $m(\text{H}_2\text{Sal}) = 0,03453$ г	$C(\text{H}_2\text{Ssal}) = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л $V(\text{H}_2\text{Ssal}) = 100$ мл $M(\text{H}_2\text{Ssal}) = 219,1$ г/моль $m(\text{H}_2\text{Ssal}) = 0,0548$ г	Навеску кислоты внести в колбу на 100 мл и довести до метки 0,1 н. раствором HNO_3 .

Ход работы:

1. На основании известного состава ($\text{Fe}^{3+} : \text{L} = n = 1$) методом стехиометрического разбавления готовят ряд (i, k, l, m) растворов: в мерные колбы на 25 мл вносят 7, 6, 5, 4 мл $2,5 \cdot 10^{-3}$ М раствора FeCl_3 , а затем в той же последовательности такие же объёмы $2,5 \cdot 10^{-3}$ М раствора кислоты (*см. таблицу*). Для создания постоянной ионной силы ($\mu = 0,5$) вносят по 6,5 мл KNO_3 и доводят растворы до метки водой. Пропускание (Т, %) растворов измеряют на спектрофотометре при $\lambda = 490$ нм (№ 13), $\lambda = 550$ нм (№ 13), $l = 1$ см. Рассчитывают оптические плотности ряда (i, k, l, m) растворов и заносят данные в таблицу.

2. Используя ряд значений (i-, k-, l-, m-) $C_{\text{Fe}^{3+}}$ и соответствующих им величин A^{i-m} из таблицы, рассчитывают (*вычисления приложить*) четыре значения

$$\frac{C_{\text{Fe}^{3+}} \cdot l}{A_{[\text{FeSal}]^+}} \text{ и } \frac{1}{n+1 \sqrt[n]{A_{[\text{FeSal}]^+}^n}} \text{ (работа № 13) или } \frac{C_{\text{Fe}^{3+}} \cdot l}{A_{[\text{Fe(Ssal)}]^+}} \text{ и } \frac{1}{n+1 \sqrt[n]{A_{[\text{Fe(Ssal)}]^+}^n}} \text{ (работа № 14)}$$

и заносят данные *в таблицу*.

Таблица. Данные серии для определения ε и константы устойчивости комплекса железа (III) методом Толмачёва для работ 13, 14 (нужное подчеркнуть).

№	V(Fe ³⁺)	V(L)	C _{Fe³⁺} · 10 ⁴ , моль/л	A	$\frac{C_{Fe} \cdot l}{A} \cdot 10^3$ ось y	$\frac{1}{\sqrt[n+1]{A^n}}$ ось x	1/ε _{ML_n} = ε =
i	7	7	7				Q =
k	6	6	6				K _p =
l	5	5	5				β _{ML} =
m	4	4	4				

3. Затем на рисунке (см. работу № 11, 12) строят зависимость в координа-

тах $\frac{C_{Fe} \cdot l}{A_{[FeSal]^+}} = f\left(\frac{1}{\sqrt[n+1]{A_{ML_n}^n}}\right)$. (№ 13) или $\frac{C_{Fe} \cdot l}{A_{[FeSsal]^+}} = f\left(\frac{1}{\sqrt[n+1]{A_{ML_n}^n}}\right)$. (№ 14). С учетом

выводов из уравнения (74):

$$\frac{C_M \cdot l}{A_{ML_n}} = \frac{1}{\varepsilon_{ML_n}} + Q \cdot \frac{1}{\sqrt[n+1]{A_{ML_n}^n}}.$$

$$y = b + a \cdot x$$

Q – в условиях опыта постоянная величина;

A_{ML_n} - оптическая плотность раствора, обусловленная только поглощением комплекса;

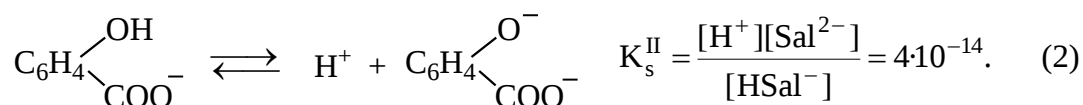
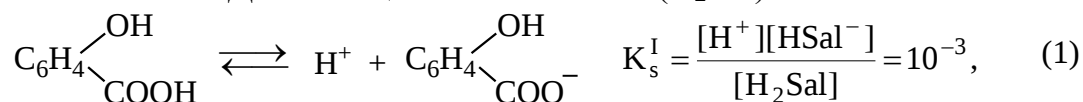
n – координационное число (состав комплекса); l – толщина поглощающего слоя, см

графически определяют значения $\frac{1}{\varepsilon_{ML_n}}$ и Q (см. рис. 22) и заносят данные в

таблицу.

4. Константы равновесия реакций (K_p) и β комплексов вычисляют по приведенным ниже расчётным формулам (получены на основе (75, 76)) с учётом особенностей исследуемых в работах №13, 14 реакций комплексообразования:

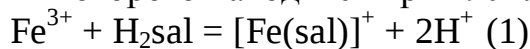
Работа № 13. Для салициловой кислоты (H₂Sal) имеем:



Вторая константа диссоциации является очень малой величиной, поэтому она не может быть определена с большой точностью. Тем не менее, об этой величине можно говорить как о вполне реальной ($K_s^{II} > K_{\text{H}_2\text{O}}$), т.е. считать дока-

занной диссоциацию ОН-группы и возможность образования двузамещенных солей типа комплексов $\left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{COO} \diagup \end{array} \right)_n \text{M}$.

При $pH = 1.5$ ($[\text{H}^+] = 10^{-1.5}$) образуется комплекс простейшего состава ($n=1$), максимум поглощения которого находится при **490 нм**:



$$K_p = \frac{(\text{H}^+)^n \cdot l^n}{n^n} \cdot \frac{1}{\varepsilon_{[\text{FeSal}]} \cdot Q^{n+1}}; \quad \beta_{[\text{FeSal}]} = \frac{K_p}{K_{\text{H}_2\text{Sal}}^{\text{I}} \cdot K_{\text{H}_2\text{Sal}}^{\text{II}}} = \frac{K_p}{4 \cdot 10^{-17}}.$$

Работа № 14. Сульфосалициловая кислота (H_2Ssal) является многоосновной: $K^{\text{II}} = 1.4 \cdot 10^{-3}$, $K^{\text{III}} = 1.8 \cdot 10^{-12}$. В зависимости от её концентрации и pH среды образуются комплексы железа (III) разного состава.

При $pH = 1.2$ ($[\text{H}^+] = 10^{-1.2}$) образуется комплекс простейшего состава, максимум поглощения которого находится **при 550 нм**:



$$K_p = \frac{(\text{H}^+)^n \cdot l^n}{n^n} \cdot \frac{1}{\varepsilon_{[\text{FeSsal}]} \cdot Q^{n+1}}; \quad \beta_{[\text{FeSal}]} = \frac{K_p}{K_{\text{H}_2\text{Ssal}}^{\text{II}} \cdot K_{\text{H}_2\text{Ssal}}^{\text{III}}} = \frac{K_p}{1.4 \cdot 10^{-3} \cdot 1.8 \cdot 10^{-12}}.$$

Расчёты по работам № 13, 14:

$$\frac{1}{\varepsilon_{\text{ML}_n}} =$$

$$Q =$$

$$K_p =$$

$$\beta =$$

Подпись руководителя практикума-----

4.3.9. Метод ограниченного логарифмирования Бенета-Френча

Метод основан на графической обработке кривой насыщения по лиганду (металлу), представленной на рис.15(в) и позволяет определить состав и устойчивость как одного, так и нескольких образующихся в растворе комплексов.

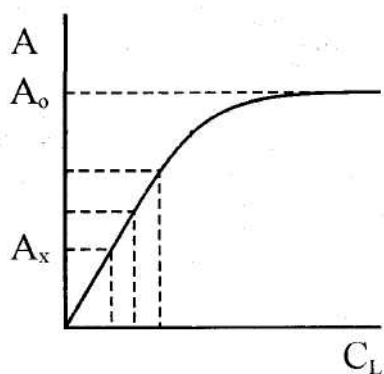


Рис. 23. Графическое определение A_0 и A_x по кривой насыщения

Допустим, что в растворе образуется комплекс ML_n с константой устойчивости $\beta = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$. Оптическую плотность, при которой достигается полное связывание центрального атома в комплекс $[ML_n]$ (горизонтальный участок кривой на рис. 23) обозначают через A_0 , а оптическую плотность в каждой точке восходящей кривой $A = f(C_L)$ – через A_x .

Из этого следует, что концентрация комплекса в каждой точке кривой будет определяться зависимостью:

$$[ML_n] = C_M \frac{A_x}{A_0} \quad (80)$$

В соответствии с уравнением **материального баланса** (7) равновесную концентрацию металла вычисляют из соотношения:

$$[M] = C_M - [ML_n] = \frac{C_M(A_0 - A_x)}{A_0} \quad (81)$$

Подставляя значения $[ML_n]$ и $[M]$ из (80, 81) в выражение для константы устойчивости с последующим его логарифмированием и преобразованием, получают уравнение (82).

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{A_x}{(A_0 - A_x)[L]^n} \\ \lg \beta &= \lg \frac{A_x}{A_0 - A_x} - n \lg [L] \\ \lg \frac{A_x}{A_0 - A_x} &= n \lg [L] + \lg \beta \quad (82) \end{aligned}$$

Как видно из уравнения (82), $\lg \frac{A_x}{A_0 - A_x}$ является функцией $\lg [L]$. Если

лиганд является нейтральной молекулой или анионом сильной кислоты, то концентрацию $[L]$ с учетом (80) и уравнения материального баланса (8) определяют по уравнению (83).

$$[L] = C_L - n[ML_n] = C_L - n \cdot \frac{C_M A_x}{A_0} = n \cdot \frac{C_L A_0 - C_M A_x}{A_0} \quad (83)$$

Если в растворе образуется **неустойчивый комплекс**, а постоянная концентрация C_M небольшая и переменная C_L в несколько раз превышает C_M , то концентрация комплекса $[ML_n]$ в растворе очень мала по сравнению с концентрацией C_L . В этом случае $[L] = C_L - n[ML_n] \approx C_L$ и изменение концентрации $[L]$ в процессе реакции комплексообразования практически не влияет на результаты обработки экспериментальных данных. Таким образом, уравнение (82) преобразуется в (84):

$$\lg \frac{A_x}{A_0 - A_x} = n \lg C_L + \lg \beta \quad (84)$$

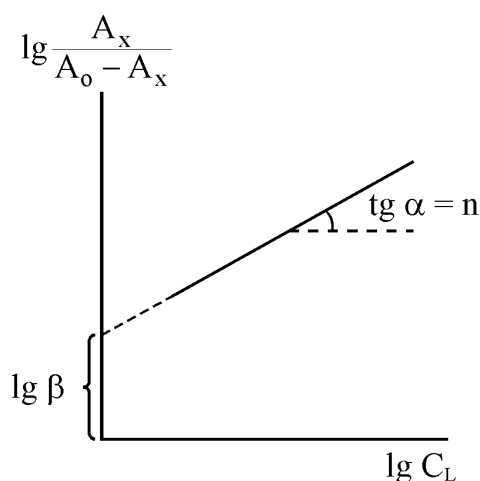


Рис. 24. Графическое определение состава и константы устойчивости комплекса методом Бента-Френча

Из него видно, что зависимость $\lg \frac{A_x}{A_0 - A_x}$ от $\lg C_L$ описывается уравнением прямой линии, **тангенс угла наклона** которой численно **равен координационному числу n** , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, соответствует **значению $\lg \beta$** (рис. 24).

На восходящем участке кривой насыщения (рис. 23), где C_L невелика, выбирают ряд точек (не менее 6), определяют для них C_L и A_x , а затем рассчитывают соответствующие значения $\lg C_L$ и $\lg \frac{A_x}{A_0 - A_x}$. (табл. 5)

Следует отметить, что для построения графика (рис. 24) **на оси ординат** отмечают, как правило, значения $\lg \frac{A_x}{A_0 - A_x}$, находящиеся в интервале от -1 до $+1$ или от -2 до $+2$, а **на оси абсцисс** откладывают **в том же масштабе** значения ($\lg C_L$) в порядке увеличения концентрации связанного в комплекс лиганда.

Таблица 5. Данные для определения состава и устойчивости пероксидного комплекса титана

№ точки	$C_{H_2O_2} \cdot 10^4$ моль/л	A_x	$\lg C_{H_2O_2}$	$\lg \frac{A_x}{A_0 - A_x}$	$[H_2O_2] 10^4$ моль/л	$\lg [H_2O_2]$
1	1	0,074	-4,0	-0,89	0,56	-4,25
2	2	0,125	-3,7	-0,63	0,13	-4,89
3	3	0,179	-3,5	-0,42	0,32	-4,49
4	4	0,235	-3,4	-0,26	0,49	-4,3

Следует отметить, что при образовании **комплекса средней устойчивости** найденное значение $\lg \beta$ является **приближительным**, т.к. величины $[L]$ не сопоставимы с C_L .

Поэтому, **для расчета уточнённого $\lg \beta$** на основании найденного n вначале для ряда C_L по уравнению (83) вычисляют соответствующие значения $[L]$ (табл. 5), а затем на основании (82) строят график зависимости $\lg \frac{A_x}{A_0 - A_x}$ от $\lg [L]$. Уточнённое значение $\lg \beta$ находят графически аналогично тому, как это показано на рис. 24.

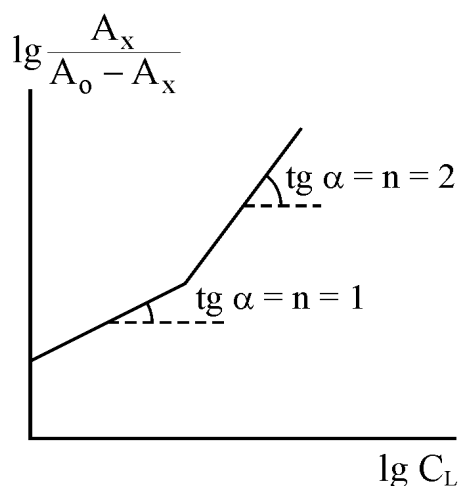


Рис. 25. Графическое определение комплексов разного состава методом Бента-Френча

В случае образования **нескольких комплексов**, константы устойчивости которых значительно отличаются друг от друга, на графике

$\lg \frac{A_x}{A_0 - A_x} - \lg C_L$ выбирают прямолинейные участки с различными наклонами к оси абсцисс, по которым определяют состав каждого комплекса (рис. 25.)

Если на кривой $A = f(C_L)$ наблюдается горизонтальный участок (рис. 15(в)) **при отсутствии ступенчатого комплексообразования**, приближенное значение β_{ML_n} получают, допуская, что при $A_x = \frac{A_0}{2}$ половина металла связана в

комплекс. Тогда $[M] = [ML_n]$, следовательно

$$\beta = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = \frac{1}{[L]^n} \quad ([L] = C_L \text{ при } A_x = \frac{A_0}{2})$$

Применение метода Бьеррума для исследования систем $M - H_mL$.

Определению состава и устойчивости образующихся **комплексов со слабыми многоосновными кислотами** предшествует расчет степени ионизации лиганда H_mL и константы равновесия процесса.

Так реакция (85) характеризуется константой равновесия (86):



$$K_P = \frac{[MH_{m-h}L_n][H^+]^h}{[M][H_mL]^n} \quad (86)$$

Выразив концентрации $[M(H_{m-h}L)_n]$ и $[M]$ через A_x и A_0 в соответствии с уравнениями (80, 81), подставляя их в выражение (86) и после логарифмирования получают выражение (87):

$$K_P = \frac{A_x}{A_0 - A_x} \cdot \frac{[H^+]^h}{[H_mL]^n}$$

$$\lg K_P = \lg \frac{A_x}{A_0 - A_x} - n \lg [H_mL] - h \cdot \text{pH} \quad (87)$$

В этом случае общая концентрация добавляемого лиганда C_{H_mL} представляет собой сумму всех его форм, существующих в растворе, в том числе и диссоциированных. Поэтому **выражение для расчёта $[H_mL]$ в отличие от уравнения (83) приобретает более сложный вид:**

$$C_{H_mL} = [H_mL] + n[M(H_{m-h}L)_n] + [H_{m-1}L] + [H_{m-2}L] + \dots + [L]$$

Концентрации различных форм лиганда в этом уравнении выражают через ступенчатые константы диссоциации $K_{H_mL}^I, K_{H_mL}^{II}, K_{H_mL}^m$ (табл. 6.) и преоб-

разуют его относительно $[H_mL]$. С учетом того, что $[M(H_{m-h}L)_n] = C_M \frac{A_x}{A_0}$, получают **выражение для расчета $[H_mL]$ – (88):**

Таблица 6. Выражения концентраций различных форм лиганда через ступенчатые константы диссоциации

$H_mL \leftrightarrow H_{m-1}L + H^+$ $K_{H_mL}^I = \frac{[H^+][H_{m-1}L]}{[H_mL]}$		$[H_{m-1}L] = \frac{K_{H_mL}^I [H_mL]}{[H^+]}$
$H_{m-1}L \leftrightarrow H_{m-2}L + H^+$ $K_{H_{m-1}L}^{II} = \frac{[H^+][H_{m-2}L]}{[H_{m-1}L]}$	$H_mL \leftrightarrow H_{m-2}L + 2H^+$ $K_{H_mL}^I K_{H_{m-1}L}^{II} = \frac{[H^+]^2 [H_{m-2}L]}{[H_mL]}$	$[H_{m-2}L] = \frac{K_{H_mL}^I K_{H_{m-1}L}^{II} [H_mL]}{[H^+]^2}$
$H_{m-(m-1)}L \leftrightarrow L + H^+$ $K_{H_{m-(m-1)}L}^m = \frac{[H^+][L]}{[H_{m-(m-1)}L]}$	$H_mL \leftrightarrow L + mH^+$ $K_{H_mL}^I K_{H_{m-1}L}^{II} K_{H_{m-2}L}^m = \frac{[H^+]^m [L]}{[H_mL]}$	$[L] = \frac{K_{H_mL}^I K_{H_{m-1}L}^{II} K_{H_{m-2}L}^m [H_mL]}{[H^+]^m}$

$$C_{H_mL} = [H_mL] + n C_M \frac{A_x}{A_0} + \frac{K_{H_mL}^I [H_mL]}{[H^+]} + \frac{K_{H_mL}^I K_{H_{m-1}L}^{II} [H_mL]}{[H^+]^2} + \dots + \frac{K_{H_mL}^I K_{H_{m-1}L}^{II} K_{H_{m-2}L}^m [H_mL]}{[H^+]^m}$$

$$C_{H_mL} - n C_M \frac{A_x}{A_0} = [H_mL] \left(1 + \frac{K_{H_mL}^I}{[H^+]} + \frac{K_{H_mL}^I K_{H_{m-1}L}^{II}}{[H^+]^2} + \dots + \frac{K_{H_mL}^I K_{H_{m-1}L}^{II} K_{H_{m-2}L}^m}{[H^+]^m} \right)$$

$$[H_mL] = C_{H_mL} - n C_M \frac{A_x}{A_0} / \left(1 + \frac{K_{H_mL}^I}{[H^+]} + \frac{K_{H_mL}^I K_{H_{m-1}L}^{II}}{[H^+]^2} + \dots + \frac{K_{H_mL}^I K_{H_{m-1}L}^{II} K_{H_{m-2}L}^m}{[H^+]^m} \right) \quad (88)$$

Таким образом, с учётом (88), уравнение (87) принимает вид (89):

$$\lg K_p = \lg \frac{A_x}{A_0 - A_x} - n \lg \left(C_{H_mL} - n C_M \frac{A_x}{A_0} \right) + n \lg \{f(S)\} - h \cdot \text{pH} \quad (89)$$

$\{f(S)\}$ – член, учитывающий диссоциацию лиганда

Значение $\{f(S)\}$ рассчитывают по уравнению (90):

$$\{f(S)\} = 1 + \frac{K_{H_mL}^I}{[H^+]} + \frac{K_{H_mL}^I K_{H_{m-1}L}^{II}}{[H^+]^2} + \dots + \frac{K_{H_mL}^I K_{H_{m-1}L}^{II} K_{H_{m-2}L}^m}{[H^+]^m} \quad (90)$$

Учёт соответствующей константы в нём определяется областью рН, при котором исследуется комплексообразование (например, если $K_{H_2L}^I = 10^{-4}$, то в области $\text{pH} \leq 4$ необходимо учитывать $K_{H_2L}^I$ ($\{f(S)\} \leq 2$) и подставлять в уравне-

ние (89) выражение $\{f(S)\} = 1 + \frac{K_{H_2L}^I}{[H^+]}$.

Если сумма
$$\frac{K_{H_m L}^I}{[H^+]} + \frac{K_{H_m L}^I K_{H_m L}^{II}}{[H^+]^2} + \dots + \frac{K_{H_m L}^I K_{H_m L}^{II} K_{H_m L}^m}{[H^+]^m} \ll 1$$

,то $\{f(S)\} = 1$, выражение (88) для расчета $[H_m L]$ упрощается и соотношение (89) становится следующим:

$$\lg K_p = \lg \frac{A_x}{A_0 - A_x} - n \lg (C_{H_m L} - n C_M \frac{A_x}{A_0}) - h \cdot \text{pH} \quad (91)$$

При изучении комплексообразования со слабыми многоосновными кислотами учитывают, что в зависимости от pH, в растворе возможно ступенчатое комплексообразование, и исследование проводят в следующей последовательности:

1. Вначале регистрируют **обзорные спектры** растворов с постоянными концентрациями C_L и C_M ($C_L > C_M$) при различных pH (например от 1 до 11, шаг 0,5-1). **На спектре определяют:**

- область значений pH, в которой устойчив только один комплекс
- рабочую длину волны (λ), при которой наблюдается максимальное поглощение этого комплекса

2. Находят **степень ионизации лиганда** при образовании комплекса (коэффициент h в уравнении реакции (85) и выражениях 87, 89, 91) и **константу равновесия реакции**.

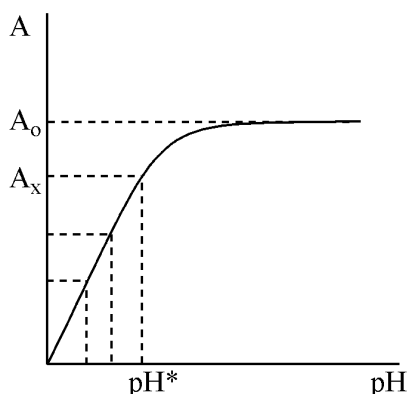


Рис. 26. Графическое определение A_0 , оптимального pH^* и ряда значений A_x и pH.

Для этого готовят аналогичную серию с постоянными концентрациями C_L и C_M ($C_L > C_M$) при данных значениях pH, измеряют оптические плотности растворов и строят зависимость $A = f(\text{pH})$ (рис. 26). На графике находят точку A_0 , ряд значений A_x и соответствующих им pH (не менее пяти точек).

Если комплексообразование наблюдается в области pH, где молекулы лиганда уже заметно диссоциированы, количество выделившихся протонов (h) будет определяться как реакцией комплексообразования, так и диссоциацией свободных молекул лиганда, член $\{f(S)\}$ рассчитывают по уравнению (90).

Если $\{f(S)\} = 1$, то для определения h и K_p используют уравнение (91), которое приводят к виду:

$$\lg \frac{A_x}{A_0 - A_x} - n \lg (C_{H_m L} - n C_M \frac{A_x}{A_0}) = h \cdot \text{pH} + \lg K_p$$

Для ряда значений A_x и pH (рис. 26) рассчитывают соответствующие $\frac{A_x}{A_0 - A_x}$ и $C_{H_m L} - n C_M \frac{A_x}{A_0}$ и строят зависимость $\lg \frac{A_x}{A_0 - A_x} - n \lg (C_{H_m L} - n C_M \frac{A_x}{A_0}) = f(\text{pH})$, которая, в соответствии с вышеприведенным уравнением,

представляет собой прямую с тангенсом угла наклона, равным h и отрезком, отсекаемым на оси ординат, равным $\lg K_p$ (рис. 27).

Если $\{f(S)\} \neq 1$, то для определения h и K_p используют уравнение (89), которое приводят к виду:

$$\lg \frac{A_x}{A_0 - A_x} - n \lg \left(C_{H_m L} - n C_M \frac{A_x}{A_0} \right) + n \lg \{f(S)\} = h p H + \lg K_p$$

Затем строят графическую зависимость

$\lg \frac{A_x}{A_0 - A_x} - n \lg \left(C_{H_m L} - n C_M \frac{A_x}{A_0} \right) + n \lg \{f(S)\} = f(pH)$ и аналогично находят K_p и h (рис. 28).

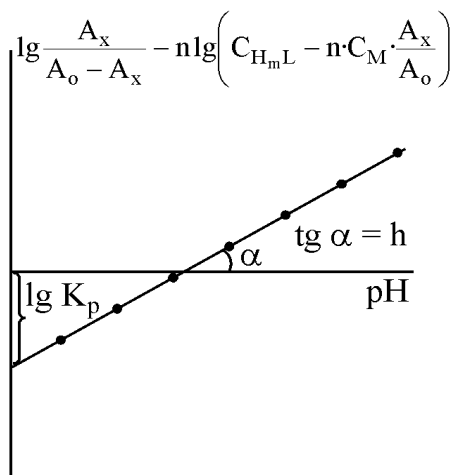


Рис. 27. Графическое решение уравнения (91). Определение числа протонов (h) и $\lg K_p$

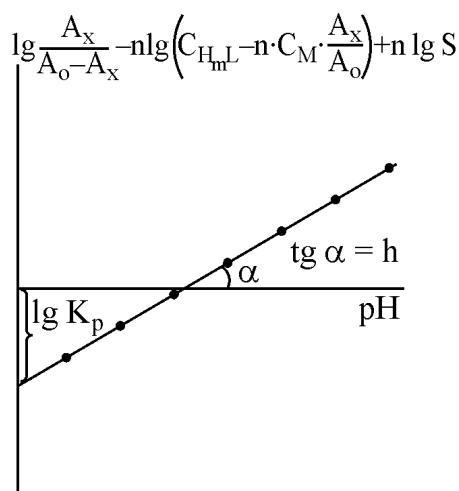


Рис. 28. Графическое решение уравнения (89). Определение числа протонов (h) и $\lg K_p$ с учетом $\{f(S)\}$

3. Определяют *состав комплекса*.

Для этого готовят серию растворов насыщения по лиганду ($C_M = \text{const}$) при фиксированном значении pH^* . Состав находят графически (рис. 26) при таком значении A_x , чтобы выполнялось равенство $\frac{A_x}{A_0} \approx 0,5 - 0,6$. Измерив оптическую плотность растворов, строят график зависимости $A = f(C_L)$ (рис. 23). По нему определяют A_0 , а также ряд значений A_x и соответствующим им $C_{H_m L}$ для точек, произвольно выбранных на восходящем участке кривой (не менее шести).

Следует отметить, что в первых сериях эксперимента $C_{H_m L}$ должно быть намного больше, чем концентрация связанного в комплекс лиганда, равная $n C_M \frac{A_x}{A_0}$. В этом случае $C_{H_m L} - n C_M \frac{A_x}{A_0} \sim C_{H_m L}$, следовательно, при соблюдении условия $\{f(S)\} = 1$ уравнение (91) приводится к виду (92):

$$\lg \frac{A_x}{A_0 - A_x} - h p H^* = n \lg C_{H_m L} + \lg K_p \quad (92)$$

где pH^* — фиксированное значение pH во всех растворах серии;

В координатах $\lg \frac{A_x}{A_0 - A_x} - h\text{pH}^* = f(\lg C_{H_mL})$ оно представляет

собой уравнение прямой с тангенсом угла наклона, равным n , т.е. в реакции принимает участие n молекул лиганда. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, как и в случае ранее описанной зависимости (рис. 27, 28), равен $\lg K_p$ (рис. 29).

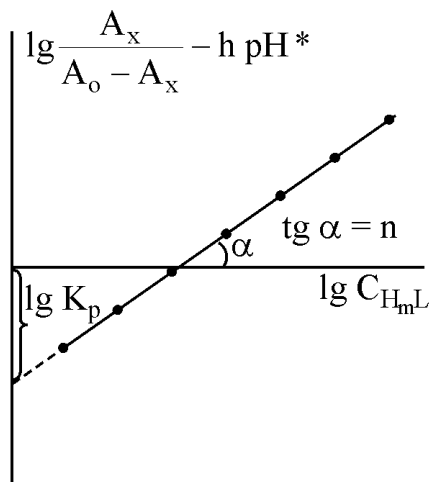


Рис. 29. Графическое решение уравнения (92). Определение числа координированных ионов и приближенного значения $\lg K_p$

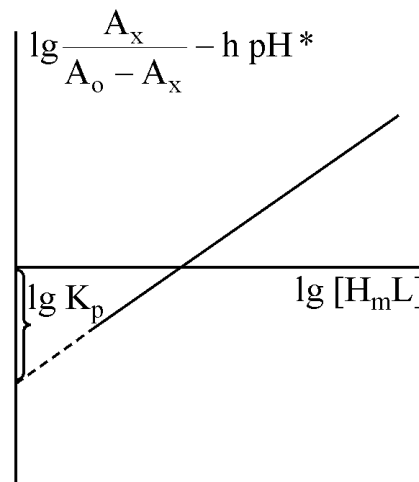


Рис. 30. Графическое определение истинного значения $\lg K_p$

На основании найденного n для каждого значения C_{H_mL} вычисляют ряд $[H_mL]$ ($[H_mL] = C_{H_mL} - nC_M \frac{A_x}{A_0}$) и построением графической зависимости (рис. 30) определяют уточнённое значение $\lg K_p$.

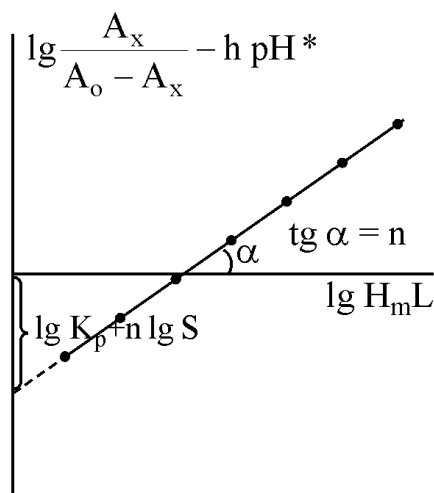


Рис. 31. Графическое решение уравнения (93). Определение числа координированных ионов (n).

При необходимости учета $\{f(S)\}$ преобразовывают выражение (89) к виду (93):

$$\lg \frac{A_x}{A_0 - A_x} - h\text{pH}^* = n \lg C_{H_mL} + \lg K_p + n \lg \{f(S)\} \quad (93)$$

Построением зависимости (рис. 31)

$\lg \frac{A_x}{A_0 - A_x} - h\text{pH}^* = f(\lg C_{H_mL})$ определяют состав комплекса и K_p .

Для вычисления константы устойчивости образующегося комплекса составляют уравнение реакции комплексообразования с учетом найденных значений h , n и K_p и выводят выражение, связывающее K_p и β (табл. 6)

Следует отметить, что в случае ступенчатого комплексообразования, аналогично вычисляют n , h , K_p и β комплексов более сложного состава.

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ № 15, 16

Определение состава и константы устойчивости салицилатного комплекса железа (III) при pH = 1.5 (№ 15) и сульфосалицилатного комплекса железа (III) при pH = 1.2 (№ 16) методом Бента-Френча.

(Предварительно проработать подраздел 4.3.9)

Оборудование:

Мерные колбы на 25 мл – 9 шт.

Мерные колбы на 100 мл – 2 шт (№15), 1 шт (№16)

Мерные колбы на 50 мл – 1 шт.(№16)

Мерные пипетки на 5 мл – 2 шт.,

на 10 мл – 2 шт.

Реактивы:

<i>концентрация и объём растворов</i>		<i>приготовление раствора</i>
C(KNO ₃) = 2 моль/л V(KNO ₃) = 100 мл m(KNO ₃) = 20.2 г		Навеску KNO ₃ взвесить на технических весах, внести в колбу на 100 мл и довести водой до метки.
C 1/z (HNO ₃) = 0,1 моль/л V(HNO ₃) = 200 мл		
C(FeCl ₃ ·6H ₂ O) = 2,5·10 ⁻² моль/л V(FeCl ₃ ·6H ₂ O) = 25 мл M(FeCl ₃ ·6H ₂ O) = 270,5 г/моль m(FeCl ₃ ·6H ₂ O) = C·V·M = 0,169 г		Навеску FeCl ₃ ·6H ₂ O внести в колбу на 25 мл и довести до метки 0,1 н. раствором HNO ₃ .
Работа № 15	Работа № 16	
C(H ₂ Sal) = 5·10 ⁻³ моль/л V(H ₂ Sal) = 100 мл M(H ₂ Sal) = 138,12 г/моль m(H ₂ Sal) = 0,069 г.	C(H ₂ Ssal) = 5·10 ⁻³ моль/л V(H ₂ Ssal) = 50 мл M(H ₂ Ssal) = 219.1 г/моль m(H ₂ Ssal) = 0,0548 г	Навеску внести в мерную колбу и довести до метки 0,1 н. раствором HNO ₃ .

Ход работы:

1. В 8 мерных колб на 25 мл внести по 0,5 мл 2,5·10⁻² М раствора FeCl₃ и изменяющиеся объёмы 5·10⁻³ М раствора H₂Sal (для №15) или H₂Ssal (№16) (*объёмы указаны в таблице*). В каждую колбу для поддержания ионной силы (μ = 0,5) приливают по 6,5 мл 2 М раствора KNO₃ и доводят до метки дистиллированной водой пипеткой. Пропускание растворов (Т, %) измеряют на спектрофотометре на λ = 490 нм (№ 15) и 550 нм (№ 16) и l = 1 см. *Раствор сравнения – вода.*

Результаты измерения, а также рассчитанные величины (А) и соотношения C_{H₂Sal} : C_{Fe³⁺} (№ 15) или C_{H₂Ssal} : C_{Fe³⁺} (№ 16) в колбах серии заносят в таблицу.

Таблица. Данные серии насыщения по лиганду в системе «Fe³⁺ – H₂Sal» (№ 15) или «Fe³⁺ – H₂Ssal» (№ 16) (*нужное подчеркнуть*).

№	V _{Fe³⁺} , мл	V _{H₂Sal} , мл	V _{KNO₃} , мл	C _{Fe³⁺} · 10 ⁴ , моль/л	C _{H₂Sal} · 10 ⁴ , моль/л	C _{H₂Sal} : C _{Fe³⁺}	T, %	A = -lg $\frac{T}{100}$
					C _{H₂Ssal} · 10 ⁴ , моль/л	C _{H₂Ssal} : C _{Fe³⁺}		
1	0,5	0,5	6,5	5	1			
2	0,5	1,0	6,5	5	2			
3	0,5	1,5	6,5	5	3	1 : 0,6		
4	0,5	2,0	6,5	5	4			
5	0,5	2,5	6,5	5	5			
6	0,5	3,0	6,5	5	6			
7	0,5	4,0	6,5	5	8			
8	0,5	5,0	6,5	5	10			

2. На основании полученных данных строят зависимость (кривая насыщения) $A = f(C_{H_2Sal})$ (работа № 15) или $A = f(C_{H_2Ssal})$ (работа № 16) в масштабе по оси ординат 1 см = 1 · 10⁻⁴ моль/л кислоты, как показано на рис. 23.

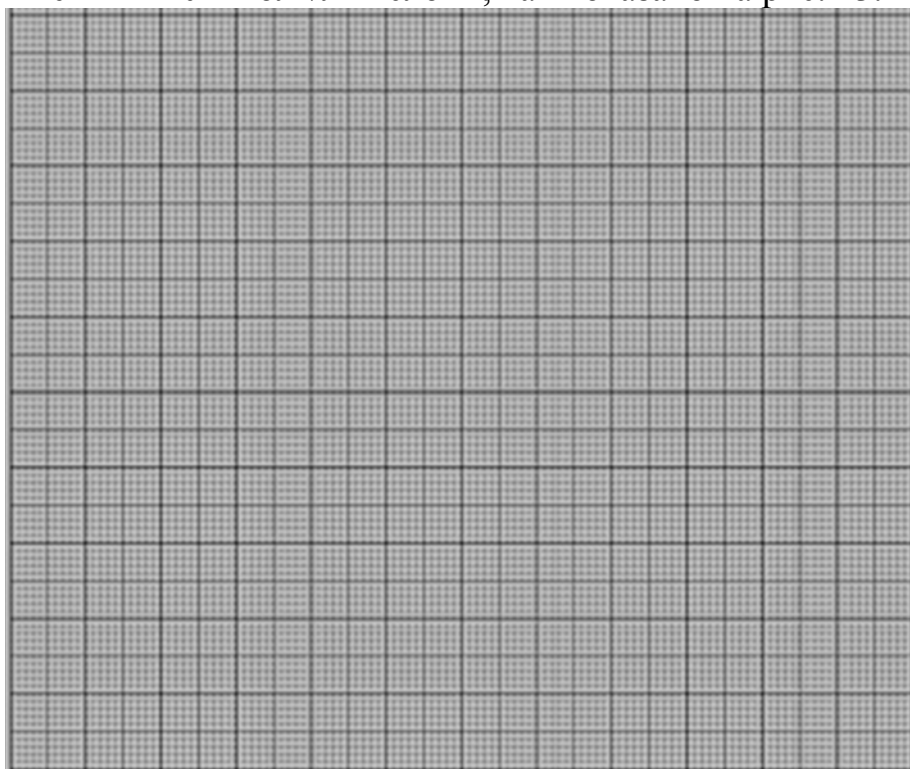


Рис. Кривая насыщения $A = f(C_{H_2Sal})$ (№ 15) или $A = f(C_{H_2Ssal})$ (№ 16)

3. Затем *на участке кривой*, где оптическая плотность *достигла насыщения*, определяют значение A_0 , а *на восходящем участке кривой* (см. рис. 23), где C_{H_2Sal} или C_{H_2Ssal} *невелика* (по таблице до соотношения $C_{H_2Sal} : C_{Fe^{3+}} < 0,6:1$ (**№ 15**), $C_{H_2Ssal} : C_{Fe^{3+}} < 0,6:1$ (**№ 16**), выбирают произвольно ряд точек (*не менее 6*), определяют для них C_{H_2Sal} и A_x или C_{H_2Ssal} и A_x и заносят данные в приведенную ниже таблицу.

Таблица. Данные для определения состава и устойчивости салицилатного комплекса Fe (III) при pH=1,5 (№ 15) или сульфосалицилатного комплекса Fe (III) при pH=1,2 (№ 16) методом Бента-Френча

№ точки	$C_{H_2Sal} \cdot 10^4$	A_x	$\lg C_{H_2Sal}$	$\lg \frac{A_x}{A_o - A_x}$	$\lg \frac{A_x}{A_o - A_x} - 2 \cdot pH$ (ось y)
	$C_{H_2Ssal} \cdot 10^4$		$\lg C_{H_2Ssal}$ (ось x)		
Отмечают на рис.1			Рассчитывают, используя $C_{H_2Sal} (C_{H_2Ssal})$ и A_o, A_x		
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					

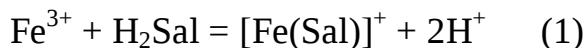
4. Так как лиганд – многоосновная кислота H_mL , для расчета состава и константы устойчивости комплекса используют «*Применение метода Бьеррума для исследования систем $M - H_mL$* » (раздел 4.3.9).

Для отмеченных точек (C_{H_2Sal} и A_x) или (C_{H_2Ssal} и A_x) *вычисляют ряд соответствующих значений* $\lg C_{H_2Sal}$, а также $\lg \frac{A_x}{A_0 - A_x}$ и $\lg \frac{A_x}{A_0 - A_x} - 2pH$ (вычисления приложить), заносят их в таблицу и *строят* на приведенном ниже рисунке *график в координатах* $\lg \frac{A_x}{A_0 - A_x} - 2pH = f(\lg C_{H_2Sal})$ (**№ 15**) или $\lg \frac{A_x}{A_0 - A_x} - 2pH = f(\lg C_{H_2Ssal})$ (**№ 16**) (*желательно соблюдать одинаковый масштаб по осям X, Y*);

5. На данном графике определяют $\lg K_p$ и n (как показано на рис. 29), а затем вычисляют константу устойчивости β .

Ниже приведены уравнения и формулы для расчёта β применительно к исследуемым системам «Fe³⁺ - H₂Sal» (*№ 15*) и «Fe³⁺ - H₂Ssal» (*№ 16*).

Работа № 15



$$K^{\text{I}}(\text{H}_2\text{Sal}) = 1 \cdot 10^{-3},$$

$$K^{\text{II}}(\text{H}_2\text{Sal}) = 4 \cdot 10^{-14}$$

$$K_p = \frac{[\text{Fe}(\text{Sal})]^+ \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{H}_2\text{Sal}]}, \text{ pH} = 1.5$$

Работа № 16



$$K^{\text{II}}(\text{H}_2\text{Ssal}) = 1.4 \cdot 10^{-3},$$

$$K^{\text{III}}(\text{H}_2\text{Ssal}) = 1.8 \cdot 10^{-12}$$

$$K_p = \frac{[\text{Fe}(\text{Ssal})] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{H}_2\text{Ssal}]}, \text{ pH} = 1.2$$

Затем логарифмируют вышеприведенные выражения для K_p :

$$\lg K_p = \lg \frac{[\text{FeSal}]^+}{[\text{Fe}^{3+}]} + 2\lg[\text{H}^+] - n\lg[\text{H}_2\text{Sal}].$$

$$\lg K_p = \lg \frac{[\text{FeSsal}]}{[\text{Fe}^{3+}]} + 2\lg[\text{H}^+] - n\lg[\text{H}_2\text{Ssal}].$$

Данное выражение **приводят к виду**:

$$\lg \frac{[\text{FeSal}]^+}{[\text{Fe}^{3+}]} - 2\lg[\text{H}^+] = \lg[\text{H}_2\text{Sal}] + \lg K_p$$

$$\lg \frac{[\text{FeSsal}]}{[\text{Fe}^{3+}]} - 2\lg[\text{H}^+] = \lg[\text{H}_2\text{Ssal}] + \lg K_p$$

Выражают концентрации комплекса и [Fe³⁺] **через A_x и A_o в соответствии с (80, 81)**, с учетом уравнений материального баланса, и получают:

$$\lg \frac{A_x}{A_o - A_x} - 2 \cdot \text{pH} = n \lg[\text{H}_2\text{Sal}] + \lg K_p.$$

$$\lg \frac{A_x}{A_o - A_x} - 2 \cdot \text{pH} = n \lg[\text{H}_2\text{Ssal}] + \lg K_p.$$

$$\text{Так как } \frac{K^{\text{I}}_{\text{H}_2\text{Sal}}}{[\text{H}^+]} + \frac{K^{\text{II}}_{\text{H}_2\text{Sal}}}{[\text{H}^+]^2} \ll 1, \text{ то}$$

$$\text{Так как } \frac{K^{\text{II}}_{\text{H}_2\text{Sal}}}{[\text{H}^+]} + \frac{K^{\text{III}}_{\text{H}_2\text{Sal}}}{[\text{H}^+]^2} \ll 1, \text{ то}$$

$$[\text{H}_2\text{Sal}] = C_{\text{H}_2\text{Sal}} - n \cdot C_{\text{Fe}} \cdot \frac{A_x}{A_o}.$$

$$[\text{H}_2\text{Ssal}] = C_{\text{H}_2\text{Ssal}} - n \cdot C_{\text{Fe}} \cdot \frac{A_x}{A_o}.$$

Т.к. точки на рис. 1 были выбраны при небольших концентрациях кислоты, то

$$[\text{H}_2\text{Sal}] \sim C_{\text{H}_2\text{Sal}}, \quad \text{следовательно:} \quad [\text{H}_2\text{Ssal}] \sim C_{\text{H}_2\text{Ssal}}, \quad \text{следовательно:}$$

$$\lg \frac{A_x}{A_o - A_x} - 2 \cdot \text{pH} = n \lg C_{\text{H}_2\text{Sal}} + \lg K_p.$$

$$\lg \frac{A_x}{A_o - A_x} - 2 \cdot \text{pH} = n \lg C_{\text{H}_2\text{Ssal}} + \lg K_p.$$

Данные уравнения в координатах:

$$\lg \frac{A_x}{A_o - A_x} - 2 \text{pH} = f(\lg C_{\text{H}_2\text{Sal}})$$

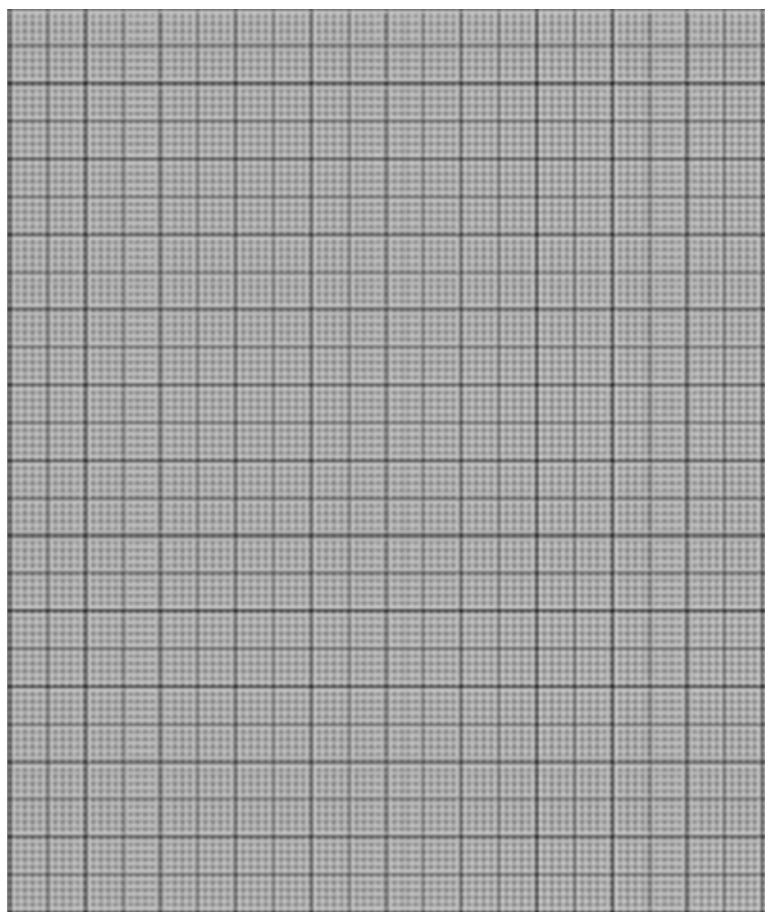
$$\lg \frac{A_x}{A_o - A_x} - 2 \text{pH} = f(\lg C_{\text{H}_2\text{Ssal}})$$

представляют **прямую**, которая отсекает на оси ординат **отрезок, равный $\lg K_p$** .

Тангенс угла наклона прямой **равен n – составу комплекса**. Константу β определяют по нижеприведенным формулам:

$$\beta_{[\text{Fe}(\text{Sal})_n]^{3-2n}} = \frac{K_p}{K^{\text{I}}_{\text{H}_2\text{Sal}} \cdot K^{\text{II}}_{\text{H}_2\text{Sal}}} =$$

$$\beta_{[\text{Fe}(\text{Ssal})_n]^{3-2n}} = \frac{K_p}{K^{\text{II}}_{\text{H}_2\text{Ssal}} \cdot K^{\text{III}}_{\text{H}_2\text{Ssal}}} =$$



Расчёты для № 15, 16:

$n =$

$\lg K_p =$

$K_p =$

$\beta =$

Рис. Нахождение $\lg K_p$ и n методом Бента-Френча для работ №15, 16.

Подпись руководителя практикума-----

4.3.10. Метод «двух точек»

Метод используют для определения устойчивости малопрочного комплекса известного состава при отсутствии в растворе ступенчатого комплексообразования. **Состав комплекса предварительно определяют** методами изоляционной серии (глава 4.3.1.), прямой линии Асмуса (глава 4.3.4.) или отношения наклонов (глава 4.3.5). **Для расчёта**, как правило, используют кривые насыщения, на которых отсутствует горизонтальный участок – рис. 32(а) или 32(б).

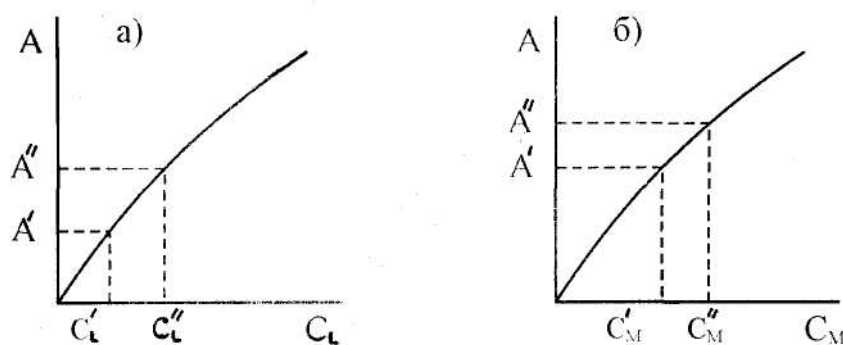


Рис. 32. Графическое определение пар по методу «двух точек»

На участке кривой рис.32(а) ($C_M = \text{const}$), где концентрация лиганда невелика, выбирают два раствора (пару точек) и определяют для них значения C'_L , C''_L (в пределах одной пары $C''_L \gg C'_L$) и соответствующие A' и A'' ; концентрацию комплекса ML принимают равной C_K . Так как комплекс ML малопропрочный, то равновесную концентрацию лиганда приравнивают к общей C_L и выражение для $K_D(\text{ML})$ приводят к виду (94):

$$[L] \approx C_L \quad [M] = C_M - C_K$$

$$K_D = \frac{[M][L]}{[ML]} = \frac{(C_M - C_K)C_L}{C_K} \quad (94)$$

В соответствии с уравнением (94) для двух растворов серии можно записать:

$$\frac{(C_M - C'_K)C'_L}{C'_K} = \frac{(C_M - C''_K)C''_L}{C''_K} \quad (95)$$

, где C'_K и C''_K – концентрации комплекса, в соответствующих растворах серии;

Если $C''_L > C'_L$, то:

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{C''_K}{C'_K} = p \quad (96)$$

$$C''_K = pC'_K \quad (97)$$

Значение величины p соответствует увеличению оптической плотности при переходе от первого раствора ко второму и его определяют экспериментально по уравнению (96). Подставляя в уравнение (95) вместо C''_K его значения из (97), получают:

$$\frac{(C_M - C'_K)C'_L}{C'_K} = \frac{(C_M - pC'_K)C''_L}{pC'_K} \quad \text{или} \quad C'_K = \frac{C_M(C''_L - pC'_L)}{p(C''_L - C'_L)}$$

Найденную величину C'_K используют для определения константы диссоциации комплекса по формуле:

$$K_D = \frac{(C_M - C'_K)C'_L}{C'_K}$$

В случае исследования зависимости оптической плотности раствора от концентрации металла при $C_L = \text{const}$ (рис. 32, б), константу диссоциации комплекса рассчитывают по формуле:

$$K_D = \frac{(C_M - C'_K)C'_M}{C'_K}$$

$$\text{, где } C'_K = \frac{C_L(C''_M - pC'_M)}{p(C''_M - C'_M)} \quad \text{при условии, что } C''_M \gg C'_M$$

Практически на кривой насыщения выбирают 3-4 пары точек, для которых определяют значения p , C_K , K_D , а затем вычисляют среднее значение (K_D) или ($\bar{\beta}$).

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ №17, 18

Определение константы устойчивости комплекса титана (IV) с пероксидом водорода методом «двух точек» в сериях насыщения по H_2O_2 (№ 17) или по Ti(IV) (№ 18)

(Предварительно проработать подраздел 4.3.10)

Оборудование:

Реактивы:

Мерные колбы на 25 мл – 5 шт (№ 17),
7 шт (№ 18).
Мерные пипетки на 5 мл – 2 шт,
на 10 мл – 1 шт.

$C(\text{TiCl}_4) = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л $V = 25$ мл
 $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л $V = 25$ мл
 $C(1/z \text{ HCl}) = 2$ моль/л $V = 250$ мл

В работах № 17, 18 пропускание (Т, %) *измеряют через 2 часа* после приготовления растворов при $\lambda = 420$ нм и $l = 1$ см. Раствор сравнения – вода.

Ход работы № 17:

1. В мерные колбы на 25 мл вносят по 2,5 мл 0,01 М раствора TiCl_4 и 0,25, 0,5, 0,75, 1,0 и 1,25 мл 0,01 М раствора H_2O_2 . Объемы растворов доводят до метки 2 н. раствором HCl пипеткой (см. таблицу).

Результаты измерений, вычисленные значения A , C_{Ti} и $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ и их соотношения в каждой колбе заносят в таблицу.

$$C_{\text{Ti}} = \frac{V_{\text{аликв.}} \cdot 1 \cdot 10^{-2}}{25 \text{ мл}}; \quad C_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{V_{\text{аликв.}} \cdot 1 \cdot 10^{-2}}{25 \text{ мл}}.$$

Таблица. Данные серии насыщения по H_2O_2 в системе $\text{TiCl}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$ для работы № 17

№ п/п	$V(\text{TiCl}_4)$, мл	$V(\text{H}_2\text{O}_2)$, мл	$C(\text{Ti}^{4+}) \cdot 10^3$, моль/л	$C(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot 10^3$, моль/л	М : L	Т, %	$A = -\lg \frac{T}{100}$
1	2,5	0,25	1	0.1	1 : 0,1		
2	2,5	0,5					
3	2,5	0,75					
4	2,5	1,0					
5	2,5	1,25		0.5	1 : 0,5		

2. Строят график зависимости $A = f(C(\text{H}_2\text{O}_2))$ на приведенном ниже рисунке в масштабе по оси абсцисс $\sim 2 \text{ см} = 0,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л H_2O_2 .

3. На графике $A = f(C(\text{H}_2\text{O}_2))$ выбирают 3-4 пары точек так, чтобы в пределах одной пары $C''_{\text{H}_2\text{O}_2} \gg C'_{\text{H}_2\text{O}_2}$.

Для каждой пары точек определяют (вычисления приложить):

3.1. значения концентраций $C''_{\text{H}_2\text{O}_2}$; $C'_{\text{H}_2\text{O}_2}$ и соответствующие значения A'' и A' и рассчитывают коэффициент p по формуле $p = A'' / A'$.

3.2. рассчитывают концентрацию комплекса, образующегося в растворе, по формуле:

$$C_k = \frac{C_{\text{TiCl}_4} (C''_{\text{H}_2\text{O}_2} - p \cdot C'_{\text{H}_2\text{O}_2})}{p \cdot (C''_{\text{H}_2\text{O}_2} - C'_{\text{H}_2\text{O}_2})};$$

3.3. рассчитывают константу устойчивости комплекса (β) по формуле:

$$\beta = \frac{C_k}{(C_{\text{Ti}} - C_k) \cdot C'_{\text{H}_2\text{O}_2}}.$$

4. Вычисляют среднее значение ($\bar{\beta}$) по формуле:

$$\bar{\beta} = \frac{\beta_1 + \beta_2 + \dots + \beta_n}{n}, \text{ где } n = \text{суммарное число пар.}$$

Данные оформляют в приведенную ниже таблицу.

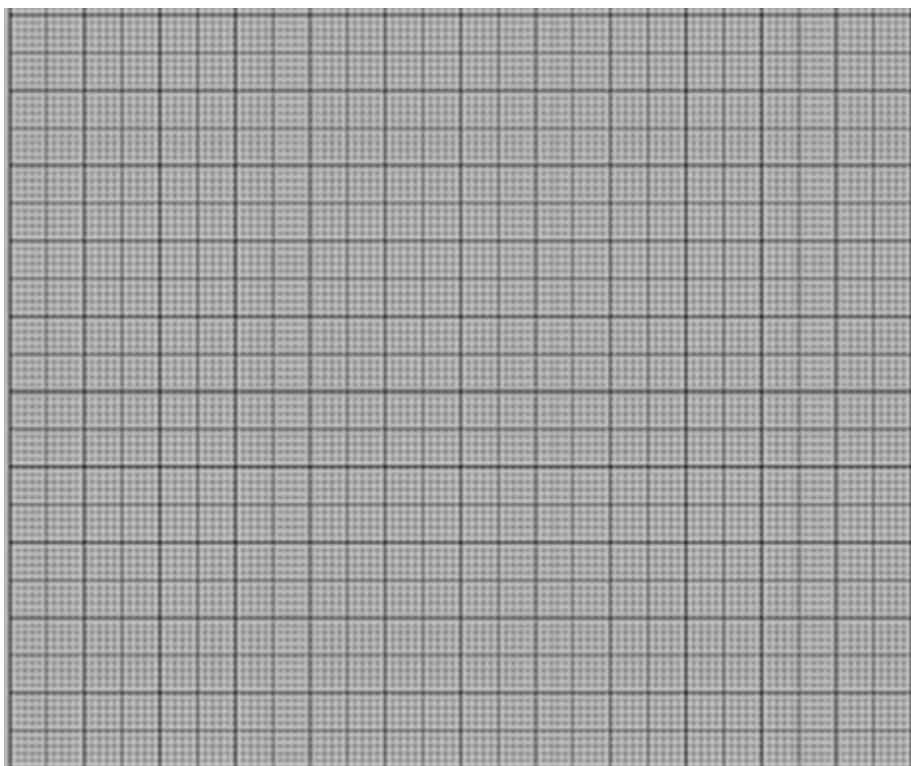


Рис. Графическая зависимость $A = f(C(\text{H}_2\text{O}_2))$ (работа № 17)

Графическая зависимость $A = f(C(\text{TiCl}_4))$ (работа № 18)

Графическая зависимость $A = f(C_{\text{Fe}^{3+}}) \cdot 10^3$, моль/л (работа № 19)

Таблица. Данные для определения методом «двух точек» $\beta_{[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{4+}}$ по кривой насыщения по H_2O_2 (работа № 17), по TiCl_4 (работа № 18) в системе $\text{TiCl}_4\text{--H}_2\text{O}_2$, а также $\beta_{[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}}$ по кривой насыщения по Fe^{3+} в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{SCN}^-$ (работа № 19) (нужное подчеркнуть)

пары точек (№ 17)	$C'_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot 10^3$	$C''_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot 10^3$	$A'_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$A''_{\text{H}_2\text{O}_2}$	р	$C_k \cdot 10^3$	$\beta \cdot 10^{-3}$	$\bar{\beta} \cdot 10^{-3}$
пары точек (№ 18)	$C'_{\text{TiCl}_4} \cdot 10^3$	$C''_{\text{TiCl}_4} \cdot 10^3$	A'_{TiCl_4}	A''_{TiCl_4}				
пары точек (№ 19)	$C'_{\text{Fe}^{3+}} \cdot 10^3$ моль/л	$C''_{\text{Fe}^{3+}} \cdot 10^3$ моль/л	$A'_{\text{Fe}^{3+}}$	$A''_{\text{Fe}^{3+}}$			$\beta \cdot 10^{-2}$	$\bar{\beta} \cdot 10^{-2}$
1								
2								
3								
4								

Подпись руководителя практикума -----

Ход работы №18:

1. В мерные колбы на 25 мл вносят по 2,5 мл 0,01 М раствора H_2O_2 и 0,25, 0,5, 1,0, 1,25, 2,5, 3,75 и 5,0 мл 0,01 М раствора TiCl_4 . Объемы растворов доводят до метки 2 н. раствором HCl пипеткой.

Результаты измерений, вычисленные значения A , C_{Ti} и $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ и их соотношения в каждой колбе заносят в таблицу.

$$C_{\text{Ti}} = \frac{V_{\text{аликв.}} \cdot 1 \cdot 10^{-2}}{25 \text{ мл}}; \quad C_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{V_{\text{аликв.}} \cdot 1 \cdot 10^{-2}}{25 \text{ мл}}.$$

Таблица. Данные серии насыщения по TiCl_4 в системе $\text{TiCl}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$ для работы № 18

№ п/п	$V(\text{H}_2\text{O}_2)$, мл	$V(\text{TiCl}_4)$, мл	$C(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot 10^3$, моль/л	$C(\text{Ti}^{4+}) \cdot 10^3$, моль/л	М:Л	Т, %	$A = -\lg \frac{T}{100}$
1	2,5	0,25	1	0.1	0,1:1		
2	2,5	0,5					
3	2,5	1,0					
4	2,5	1,25					
5	2,5	2,5					
6	2,5	3,75					
7	2,5	5.0		2.0	2 : 1		

2. Строят график зависимости $A = f(C(\text{TiCl}_4))$ (на рисунке работы №17) в масштабе по оси абсцисс $\sim 1 \text{ см} = 0,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л TiCl_4 .

3. Выбирают на кривой насыщения, где $C(\text{TiCl}_4) < 1.5$ моль/л, 3 - 4 пары точек так, чтобы в пределах одной пары $C''_{\text{TiCl}_4} \gg C'_{\text{TiCl}_4}$.

Для каждой пары точек определяют (вычисления приложить):

3.1. значения концентраций $C''_{\text{TiCl}_4}; C'_{\text{TiCl}_4}$ и соответствующие значения A'' и A' и рассчитывают коэффициент $p = A''/A'$;

3.2. рассчитывают концентрацию комплекса, образующегося в растворе, по формуле:

$$C_k = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}_2} (C''_{\text{TiCl}_4} - p \cdot C'_{\text{TiCl}_4})}{p (C''_{\text{TiCl}_4} - C'_{\text{TiCl}_4})};$$

3.3. рассчитывают константу устойчивости комплекса (β) по формуле:

$$\beta = \frac{C_k}{(C_{\text{H}_2\text{O}_2} - C_k) C'_{\text{TiCl}_4}}.$$

4. Вычисляют среднее значение ($\bar{\beta}$) по формуле:

$$\bar{\beta} = \frac{\beta_1 + \beta_2 + \dots + \beta_n}{n}, \text{ где } n = \text{суммарное число пар.}$$

Данные оформляют в приведенную в работе №17 таблицу «Данные для определения методом «двух точек» $\beta_{[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{4+}}$ по кривой насыщения по TiCl_4 (работа № 18) в системе $\text{TiCl}_4\text{--H}_2\text{O}_2$ »

Подпись руководителя практикума-----

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №19

Определение молярного коэффициента светопоглощения роданидно-го комплекса Fe (III) методом «двух точек»

(Предварительно проработать подраздел 4.3.10)

Оборудование:

Мерные колбы на 25 мл – 7 шт., на 100 мл – 1 шт.

Мерные пипетки на 10 мл – 2 шт., на 5 мл – 2 шт.

Реактивы:	
<u>концентрация и объём растворов</u>	<u>приготовление раствора</u>
$C_{\text{HNO}_3} = 0,5$ моль/л, $V = 50$ мл	
$C(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 3 \cdot 10^{-2}$ моль/л $V(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 25$ мл $M(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 270,5$ г/моль $m(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = C \cdot V \cdot M = 0,2027$ г	Навеску $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ внести в колбу на 25 мл и довести до метки водой.
$C_{\text{KSCN}} = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л $M_{\text{KSCN}} = 97,94$ г/моль $V_{\text{р-ра KSCN}} = 100$ мл $m_{\text{KSCN}} = 0,0392$ г	Навеску соли внести в колбу на 100 мл и довести до метки водой.

В системе $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 - \text{KSCN} - \text{H}_2\text{O}$ могут образовываться комплексы состава ($M : L = 1:1$ и $1:2$), отличающиеся по устойчивости:

$$K_{\text{д}[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]} = 1,12 \cdot 10^{-3} (\mu = 0); \quad K_{\text{д}[\text{Fe}(\text{SCN})_2^+]} = 4,4 \cdot 10^{-4} (\mu = 1,28).$$

Область доминирования того или иного комплекса зависит от pH раствора, концентраций Fe^{3+} и SCN^- , а также их мольного соотношения. Для определения максимума светопоглощения комплекса, образующегося при $\text{pH} = 1$, вначале записывают спектры поглощения исходных реагентов, а также их смесей (рис. 9). Как видно из рисунка, положение максимума светопоглощения в условиях проведения опыта не зависит от соотношения реагентов и находится при $\lambda = 460$ нм, т.о. в данной системе **образуется один комплекс**.

Ход работы:

1. В *шесть* мерных колб на 25 мл наливают по 5 мл 0,5 н. раствора HNO_3 , 2 мл $4 \cdot 10^{-3}$ М раствора KSCN , а затем прибавляют 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0 мл 0,03 М раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (как показано в таблице приведенной ниже). Объемы растворов доводят пипеткой до метки водой.

2. *Через 20 мин* после сливания исходных растворов измеряют пропускание (T , %) на спектрофотометре при $\lambda = 460$ нм и $l = 1$ см.

Результаты измерений, рассчитанную величину A , концентрации реагентов Fe^{3+} и SCN^- в каждой колбе серии с использованием приведенных ниже формул (выведены на основе (27') и (27'')), записывают в таблицу:

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{V_{\text{аликв.}} \cdot C_{\text{исх}}(\text{Fe}^{3+})}{25 \text{ мл}}; \quad C_{\text{SCN}^-} = \frac{V_{\text{аликв.}} \cdot C_{\text{исх}}(\text{SCN}^-)}{25 \text{ мл}}.$$

Таблица. Данные серии насыщения по металлу (Fe^{3+}) в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{SCN}^-$ для работы № 19

№ колбы	V_{HNO_3}	V_{SCN^-}	$V_{\text{Fe}^{3+}}$	$C_{\text{SCN}^-} \cdot 10^3$	$C_{\text{Fe}^{3+}} \cdot 10^3$	T, %	A
1	5	2	0,5	0,32	0,6		
2	5	2	1				
3	5	2	2				
4	5	2	3				
5	5	2	4				
6	5	2	5		6,0		

3. Затем строят график зависимости $A = f(C_{\text{Fe}^{3+}})$ (на рисунке работы №17) в масштабе по оси абсцисс $\sim 1 \text{ см} = 0,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л (Fe^{3+}).

4. На участке кривой, где концентрация $C_{\text{Fe}^{3+}}$ невелика, выбирают два раствора (*пару точек*) так, чтобы в её пределах $C''_{\text{Fe}^{3+}} \gg C'_{\text{Fe}^{3+}}$, и определяют для них соответствующие значения A' и A'' . Для этой пары вычисляют значение коэффициента $P = \frac{A''}{A'}$, а затем концентрацию комплекса $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ и его константу устойчивости по формулам:

$$[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+} = \frac{C_{\text{SCN}^-} (C''_{\text{Fe}^{3+}} - P \cdot C'_{\text{Fe}^{3+}})}{P (C''_{\text{Fe}^{3+}} - C'_{\text{Fe}^{3+}})}; \quad \beta = \frac{[\text{ML}_n]}{[M][L]} = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}}{C'_{\text{Fe}^{3+}} \cdot (C_{\text{SCN}^-} - [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+})^n};$$

$C'_{\text{Fe}^{3+}}$ и $C''_{\text{Fe}^{3+}}$ – концентрации Fe^{3+} , относящиеся к паре точек;

C_{SCN^-} – постоянная концентрация ионов SCN^- в исследуемой серии опытов

Таким образом, выбирают не менее трех пар растворов, для которых рассчитывают P , $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ и $\beta_{[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}}$, а затем вычисляют среднее арифметическое значение ($\bar{\beta}$) по формуле (все вычисления приложить):

$$\bar{\beta} = \frac{\beta_1 + \beta_2 + \dots + \beta_n}{n}, \text{ где } n = \text{суммарное число пар.}$$

Данные оформляют в приведенную в работе №17 таблицу «Данные для определения методом «двух точек» $\beta_{[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}}$ по кривой насыщения по Fe^{3+} в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{SCN}^-$ (№ 19)»

Подпись руководителя практикума-----

4.3.11. Метод соответственных растворов Бьеррума

Метод используют для обработки результатов исследования комплексообразования в растворе, когда на кривой $A = f(C_L)$ ($C_L = \text{const}$) не достигается постоянство оптической плотности. Он применим в случае ступенчатого образования мооядерных, не очень прочных комплексов, т.е. $C_M > [M]$, а $C_L > [L]$.

Метод основан на вычислении равновесной концентрации лиганда $[L]$, среднего координационного числа $\bar{n}$ для пар соответственных растворов с последующим определением констант устойчивости по кривой образования (глава 1.2).

Под соответственными понимают такие растворы, в которых концентрации исходных компонентов различны, а значения числа $\bar{n}$, $[L]$ и кажущегося молярного коэффициента светопоглощения ε' – одинаковые.

Для выбора соответственных растворов готовят **две серии** растворов, в которых концентрация металла постоянна, а концентрация лиганда постепенно возрастает. При этом концентрации металла в двух сериях различаются между собой в 2 – 3 раза, например C'_M и C''_M в каждой серии. Оптическую плотность всех растворов этих серий измеряют при длине волны, на которой поглощает только комплекс. Её выбирают на основании изучения спектров поглощения

исходных компонентов и их смесей. Во всех изучаемых растворах поддерживают постоянную ионную силу и кислотность.

Затем для растворов обеих серий **рассчитывают значения (ε')** по формуле ($A_{[ML_n]} = \varepsilon'_{ML_n} \cdot C_M \cdot l$) и строят графическую зависимость ε' от общей концентрации лиганда при постоянном значении C''_M и C'_M соответственно (рис. 33).

Точкам с одинаковыми значениями ε' отвечают соответственные растворы, для которых по графику находят значения C'_L и C''_L при дан-

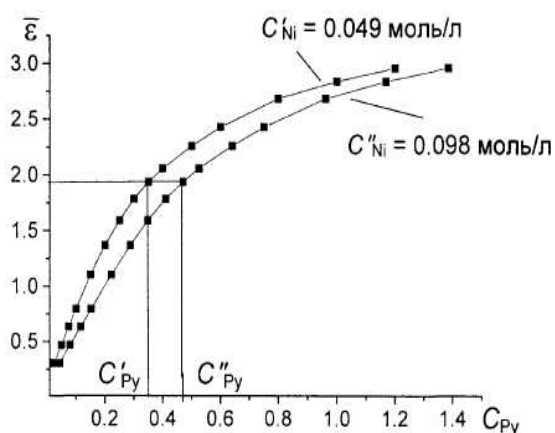


Рис. 33. Зависимость ε' от концентрации пиридина для системы $Ni(NO_3)_2 - Py - H_2O$

ных C'_M и C''_M .

Концентрацию $[L]$ и число $\bar{n}$ рассчитывают, используя функцию Бьеррума:

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_M}$$

Таким образом, для двух любых растворов серии можно записать:

$$\bar{n}' = \frac{C'_L - [L]'}{C'_M}; \quad \bar{n}'' = \frac{C''_L - [L]''}{C''_M}.$$

Поскольку для соответственных растворов $\bar{n}' = \bar{n}''$ и $[L]' = [L]''$, то решая вышеприведенные уравнения относительно $[L]$ или $\bar{n}$, находят, что:

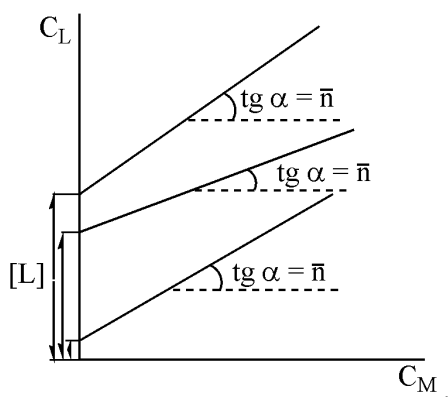


Рис. 34 Графическое определение ряда значений $[L]$ и соответствующих им (n) .

$$[L] = \frac{C'_M C''_L - C''_M C'_L}{C'_M - C''_M}$$

$$\tilde{n} = \frac{C'_L - C''_L}{C'_M - C''_M}$$

Значения величин $[L]$ для соответственных растворов можно определить **другим способом**. С этой целью готовят 5-6 серий растворов с разными концентрациями металла и строят зависимость $\varepsilon' = f(C_L)$. Для каждого ε' находят соответствующие значения общей концентрации лиганда C_L , строят зависимость $C_L =$

$f(C_M)$ и получают ряд прямых (рис. 34).

В соответствии с преобразованной относительно C_L функцией Бьеррума ($C_L = \tilde{n}C_M + [L]$) концентрация $[L]$ определяется как отрезок на оси ординат, а $\tilde{n}$ – по тангенсу угла наклона этой прямой к оси абсцисс.

Полученные значения $\tilde{n}$ и $[L]$ используют далее для построения кривой образования, по которой рассчитывают ступенчатые константы устойчивости (глава 2.4, рис. 3).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 20, 21

Определение константы устойчивости комплекса $[\text{Co}(\text{SCN})]^{2+}$ методом соответственных растворов

(Предварительно проработать подразделы 2.4 и 4.3.11)

Оборудование:

Мерные колбы на 100 мл – 1 шт
Мерные колбы на 50 мл – 2 шт.
Мерные колбы на 25 мл – 16 шт.

Мерные пипетки на 5 мл – 2 шт., на 10 мл – 2 шт

Реактивы:		
<u>концентрация и объём растворов</u>		<u>приготовление раствора</u>
$C(\text{KNO}_3) = 2$ моль/л $M(\text{KNO}_3) = 101$ г/моль $V(\text{p-ра}) = 50$ мл $m(\text{KNO}_3) = 2 \cdot 101 \cdot 0.05 = 10,1$ г ацетон $V = 200$ мл		Навеску KNO_3 взвесить на технических весах, внести в колбу на 50 мл и довести водой до метки.
Работа № 20	Работа № 21	
$C(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,4$ моль/л $M(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 291$ г/моль $V(\text{p-ра}) = 100$ мл $m(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 11,64$ г	$C(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,5$ моль/л $M(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 291$ г/моль $V(\text{p-ра}) = 100$ мл $m(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 14,55$ г	Навеску соли внести в колбу на 100 мл и довести до метки водой.
$C(\text{KSCN}) = 0,8$ моль/л $M(\text{KSCN}) = 97$ г/моль $V(\text{p-ра}) = 50$ мл $m(\text{KSCN}) = M \cdot V \cdot C = 3,88$	$C(\text{KSCN}) = 1,0$ моль/л $M(\text{KSCN}) = 97$ г/моль $V(\text{p-ра}) = 50$ мл $m(\text{KSCN}) = M \cdot V \cdot C = 4,85$	Навеску соли внести в колбу на 50 мл и довести до метки водой.

Взаимодействие Co(II) с тиоцианат-ионами проходит ступенчато с образованием комплексов $[\text{Co(NCS)}_n]^{2-n}$ ($n = 1-4$). Максимумы поглощения растворов с разными молярными соотношениями $\text{Co(NO}_3)_2$ и KSCN смещаются в сторону больших длин волн по мере увеличения концентрации тиоцианат-ионов. Простейший комплекс, который образуется при молярном соотношении 1:1, характеризуется максимумом поглощения *при 530 нм*, а при соотношении 1:4 – *650 нм*.

Ход работ № 20, 21:

1. Для определения $\beta_{[\text{Co(NCS)}]^+}$ готовят *две серии* растворов в мерных колбах на 25 мл, в которые наливают:

I серия: по 2,5 мл *приготовленного раствора $\text{Co(NO}_3)_2$* и 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,75; 2,0; 2,25; 2,5 мл *раствора KSCN* . Затем в каждую колбу вносят по 2,5 мл 2 М раствора KNO_3 для создания ионной силы, по 12,5 мл ацетона (при перемешивании) и доводят водой до метки (*см. таблицу*).

II серия: по 5 мл *приготовленного раствора $\text{Co(NO}_3)_2$* и такие же как в I серии объемы растворов KSCN , KNO_3 , ацетона и воды (*см. таблицу*).

Оптические плотности растворов измеряют *через 30 мин* после их приготовления при $\lambda = 530 \text{ нм}$ и $l = 1 \text{ см}$ (для № 20) и $l = 0,5 \text{ см}$ (для № 21). **Раствор сравнения – вода.** Результаты измерений, рассчитанную величину A , концентрации реагентов Co^{2+} и SCN^- и их соотношения в каждой колбе серии записывают в таблицу:

Таблица. Данные для приготовления соответственных растворов и определения $\beta_{[\text{Co(NCS)}]^+}$ в водно-ацетоновом растворе для работ № 20, 21

I серия

№	$V_{\text{Co}},$ мл	$V_{\text{SCN}^-},$ мл	$V_{\text{KNO}_3},$ мл	$V_{\text{ацет}},$ мл	$V_{\text{H}_2\text{O}}$	$\frac{C_{\text{Co}},}{\text{моль/л}}$	$\frac{C_{\text{SCN}^-},}{\text{моль/л}}$	М:Л	Т, %	A	$\bar{\varepsilon}_1 = \frac{A}{C_{\text{Co}} \cdot l}$
1	2,5	0,5	2,5	12,5	до метки			1:0,4			
2	2,5	0,75	2,5	-«-	-«-						
3	2,5	1,0	2,5	-«-	-«-						
4	2,5	1,25	2,5	-«-	-«-						
5	2,5	1,75	2,5	-«-	-«-						
6	2,5	2,0	2,5	-«-	-«-						
7	2,5	2,25	2,5	-«-	-«-						
8	2,5	2,5	2,5	-«-	-«-			1:2			

II серия:

№	$V_{Co},$ мл	$V_{SCN^-},$ мл	$V_{KNO_3},$ мл	$V_{acet},$ мл	V_{H_2O}	$C_{Co},$ $\frac{моль}{л}$	$C_{SCN^-},$ $\frac{моль}{л}$	М:Л	Т, %	А	$\bar{\varepsilon}_2 = \frac{A}{C_{Co} \cdot l}$
1	5,0	0,5	2,5	12,5	до метки			1:0,2			
2	5,0	0,75	2,5	-«-	-«-						
3	5,0	1,0	2,5	-«-	-«-						
4	5,0	1,25	2,5	-«-	-«-						
5	5,0	1,75	2,5	-«-	-«-						
6	5,0	2,0	2,5	-«-	-«-						
7	5,0	2,25	2,5	-«-	-«-						
8	5,0	2,5	2,5	-«-	-«-			1:1			

2. На основании полученных значений оптической плотности растворов рассчитывают кажущиеся молярные коэффициенты светопоглощения $\bar{\varepsilon}_1$ (серия I) и $\bar{\varepsilon}_2$ (серия II) и строят для двух серий графическую зависимость $\bar{\varepsilon} - C_{SCN^-}$, как показано на рис. 33. По графику **находят соответственные растворы**, которым отвечают точки с одинаковыми значениями $\bar{\varepsilon}$. Необходимо **выбрать не менее 6 пар** соответственных растворов и определить для них значения $C_1(SCN^-)$ и $C_2(SCN^-)$. Данные занести в приведенную ниже таблицу.

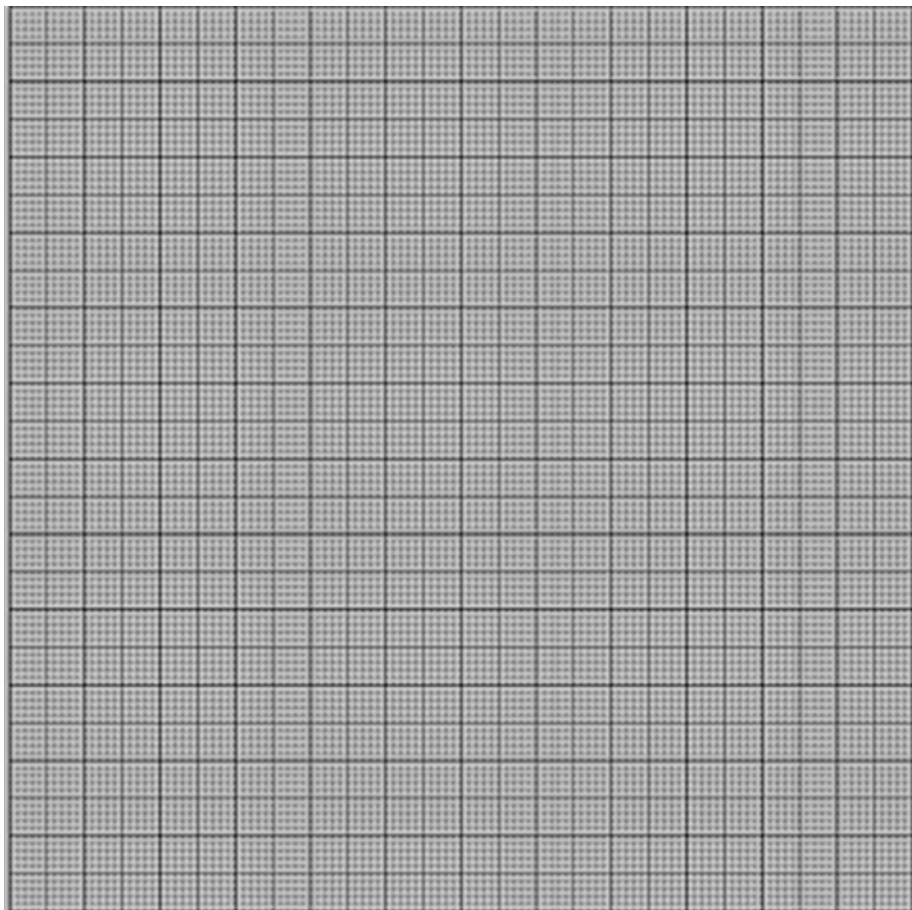


Рис. Графическая зависимость $\bar{\varepsilon} - C_{\text{SCN}^-}$ - для работ № 20-23

3. Затем *для каждой пары соответствующих растворов* вычисляют:

3.1. значение функции Бьеррума ($\bar{n}$) по формуле:

$$\bar{n} = \frac{C_1(\text{SCN}^-) - C_2(\text{SCN}^-)}{C_1(\text{Co}) - C_2(\text{Co})},$$

где $C_1(\text{Co})$ и $C_2(\text{Co})$ – концентрация Co^{2+} в I и II серии, соответственно.

$C_1(\text{SCN}^-)$ и $C_2(\text{SCN}^-)$ – концентрация (SCN^-) в I и II серии, соответственно

3.2. значение равновесной $[\text{SCN}^-]$ по формуле, а затем $-\lg[\text{SCN}^-]$:

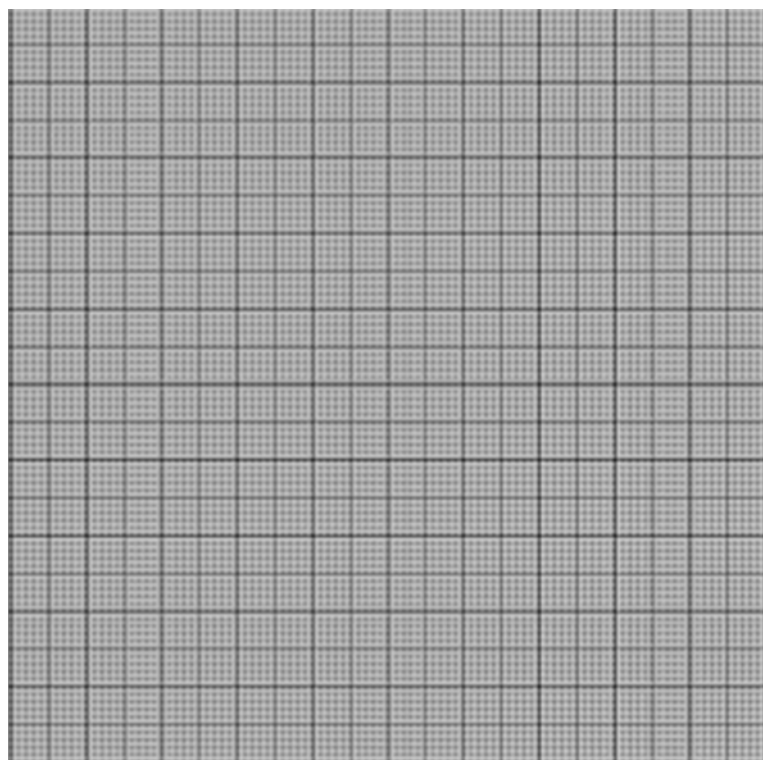
$$[\text{SCN}^-] = \frac{C_1(\text{Co}) \cdot C_2(\text{SCN}^-) - C_2(\text{Co}) \cdot C_1(\text{SCN}^-)}{C_1(\text{Co}) - C_2(\text{Co})};$$

Все данные заносят в приведенную ниже таблицу (вычисления приложить).

Таблица. Данные для определения $\beta_{[\text{Co}(\text{SCN})]^+}$ – № 20, 21 и $\beta_2 - \beta_4$ для № 22, 23

$\bar{\varepsilon}$	$C_1(\text{SCN}^-)$	$C_2(\text{SCN}^-)$	$\bar{n}$	$[\text{SCN}^-]$	$-\lg[\text{SCN}^-]$

4. На основании полученных значений $\bar{n}$ и $-\lg[\text{SCN}^-]$ **строят кривую образования** в координатах $\bar{n} = f(-\lg(\text{SCN}^-))$, как показано на рис. 3, и графически определяют $\lg\beta_{[\text{Co}(\text{SCN})]}$ при $\bar{n} = 0,5$ (см. в подразделе 2.4 «Графическое нахождение ступенчатых констант устойчивости $K_y(n)$ »).

Рис. Кривая образования $\bar{n} = f(-\lg(\text{SCN}^-))$ для работ №20-23.

Расчёт для № 20, 21:

$$\lg\beta_{[\text{Co}(\text{SCN})]} =$$

$$\beta_{[\text{Co}(\text{SCN})]^+} =$$

Подпись руководителя практикума-----

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ № 22, 23

Определение ступенчатых констант устойчивости

тиоцианатных комплексов кобальта (II) методом соответственных растворов

(Предварительно проработать подразделы 2.4 и 4.3.11)

Оборудование:

Мерные колбы на 50 мл – 3 шт.,
на 25 мл – 14 шт.

Мерные пипетки на 5 мл – 2 шт.,
на 10 мл – 2 шт

Реактивы:		
<u>концентрация и объём растворов</u>		<u>приготовление раствора</u>
$C(\text{KNO}_3) = 2 \text{ моль/л}$ $M(\text{KNO}_3) = 101 \text{ г/моль}$ $V(\text{р-ра}) = 50 \text{ мл}$ $m(\text{KNO}_3) = 2 \cdot 101 \cdot 0.05 = 10,1 \text{ г}$		Навеску KNO_3 взвесить на технических весах, внести в колбу на 50 мл и довести водой до метки.
ацетон $V = 150 \text{ мл}$		
<u>Работа № 22</u>	<u>Работа № 23</u>	
$C(\text{Co}(\text{NO}_3)_2) = 0,2 \text{ моль/л}$ $M(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 291 \text{ г/моль}$ $V(\text{Co}(\text{NO}_3)_2) = 50 \text{ мл}$ $m(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 2,91 \text{ г}$	$C(\text{Co}(\text{NO}_3)_2) = 0,25 \text{ моль/л}$ $M(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 291 \text{ г/моль}$ $V(\text{Co}(\text{NO}_3)_2) = 50 \text{ мл}$ $m(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 3,6375 \text{ г}$	Навеску соли внести в колбу на 50 мл и довести до метки водой.
$C(\text{KSCN}) = 0,8 \text{ моль/л}$ $V(\text{р-ра}) = 50 \text{ мл}$ $M(\text{KSCN}) = 97 \text{ г/моль}$ $m(\text{KSCN}) = M \cdot V \cdot C = 3,88 \text{ г}$	$C(\text{KSCN}) = 1 \text{ моль/л}$ $V(\text{р-ра}) = 50 \text{ мл}$ $M(\text{KSCN}) = 97 \text{ г/моль}$ $m(\text{KSCN}) = M \cdot V \cdot C = 4,85 \text{ г}$	Навеску соли внести в колбу на 50 мл и довести до метки водой.

Описание взаимодействия $\text{Co}(\text{II})$ с тиоцианат-ионами, необходимые вычисления и графические зависимости находятся в соответствии с пунктами 2-4 работ № 20, 21.

Ход работ №22, 23:

1. Для определения ступенчатых констант $K_{\text{у}(2)} - K_{\text{у}(4)}$ готовят две серии растворов в мерных колбах на 25 мл, в которые наливают:

I серия: по 0,5 мл приготовленного раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и 1; 1,25, 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 и 3,5 мл раствора KSCN . Затем в каждую колбу вносят по 2,5 мл KNO_3 для создания ионной силы, по 12,5 мл ацетона (при перемешивании) и доводят водой до метки (*см. таблицу*).

II серия: по 1 мл приготовленного раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и такие же, как в I серии, объемы растворов KSCN , KNO_3 , ацетона и воды (*см. таблицу*).

Оптические плотности растворов измеряют через **30 мин** после их приготовления при $\lambda = 650 \text{ нм}$ и толщине поглощающего слоя $l = 1 \text{ см}$ (**№ 22**). $l = 0,3 \text{ см}$ (**№ 23**). **Раствор сравнения – вода.** Результаты измерений, рассчитанную величину A , концентрации реагентов Co^{2+} и SCN^- и их соотношения в каждой колбе серии записывают в приведенную ниже таблицу:

Таблица. Данные для приготовления соответственных растворов и определения $\beta_2 - \beta_4$ $[\text{Co}(\text{NCS})_n]^+$ в водно-ацетоновом растворе для работ № 22, 23

I серия:

№	$V_{\text{Co}},$ мл	$V_{\text{SCN}^-},$ мл	$V_{\text{KNO}_3},$ мл	$V_{\text{ацет}},$ мл	$V_{\text{H}_2\text{O}}$	$\frac{C_{\text{Co}},}{\text{моль}} \frac{\text{л}}{\text{л}}$	$\frac{C_{\text{SCN}^-},}{\text{моль}} \frac{\text{л}}{\text{л}}$	М:Л	Т, %	А	$\bar{\varepsilon}_1 = \frac{A}{C_{\text{Co}} \cdot l}$
1	0,5	1	2,5	12,5	до метки			1:8			
2	0,5	1,25	2,5	-«-	-«-						
3	0,5	1,5	2,5	-«-	-«-						
4	0,5	2,0	2,5	-«-	-«-						
5	0,5	2,5	2,5	-«-	-«-						
6	0,5	3,0	2,5	-«-	-«-						
7	0,5	3,5	2,5	-«-	-«-			1:28			

II серия:

№	$V_{\text{Co}},$ мл	$V_{\text{SCN}^-},$ мл	$V_{\text{KNO}_3},$ мл	$V_{\text{ацет}},$ мл	$V_{\text{H}_2\text{O}}$	$\frac{C_{\text{Co}},}{\text{моль}} \frac{\text{л}}{\text{л}}$	$\frac{C_{\text{SCN}^-},}{\text{моль}} \frac{\text{л}}{\text{л}}$	М:Л	Т, %	А	$\bar{\varepsilon}_1 = \frac{A}{C_{\text{Co}} \cdot l}$
1	1	1	2,5	12,5	до метки			1:4			
2	1	1,25	2,5	-«-	-«-						
3	1	1,5	2,5	-«-	-«-						
4	1	2,0	2,5	-«-	-«-						
5	1	2,5	2,5	-«-	-«-						
6	1	3,0	2,5	-«-	-«-						
7	1	3,5	2,5	-«-	-«-			1:14			

2.Обработку результатов проводят в соответствии с **пунктами 2, 3, 4 работ № 20, 21 (вычисления приложить)**.

Графическое определение ступенчатых констант устойчивости смотреть в **разделе 2.4. «Обработка экспериментальных данных»**.

Расчёт для № 22, 23:

$$\lg \beta_2 = \quad \beta_2 =$$

$$\lg \beta_3 = \quad \beta_3 =$$

$$\lg \beta_4 = \quad \beta_4 =$$

Подпись руководителя практикума-----

Задания для самостоятельной работы

1. Результаты определения плотности (А) какой серии (серий) растворов используются для определения состава комплекса способом Асмуса?

- а) $C_M = \text{const}$ б) $C_L = \text{const}$ в) $C_L = \text{const}$ и $C_M = \text{const}$

2. Результаты определения плотности (А) какой серии растворов используются для определения β_{MLn} комплекса методом Клотца?

- а) $C_M = \text{const}$ б) $C_L = \text{const}$ в) $C_L = \text{const}$; $C_M = \text{const}$

3. Результаты определения плотности (А) какой серии (серий) растворов используются для определения β_{MLn} комплекса методом Шварценбаха?

- а) $C_M = \text{const}$ б) $C_L = \text{const}$ в) $C_L = \text{const}$; $C_M = \text{const}$

4. Какие спектрофотометрические методы исследования позволяют определить как ε_{MLn} , так и β_{MLn} ?

- а) Клотца, б) Асмуса, в) Шварценбаха, г) Комаря, с) Бента-Френча

5. Возможности использования какого (каких) методов не ограничиваются наличием предварительной информации о составе комплекса в растворе?

- а) Клотца, б) «двух точек», в) Шварценбаха, г) Комаря, с) Бента-Френча

6. Какой (какие) метод (методы) не позволяет определить константу устойчивости в случае существования в растворе комплексов разного состава?

- а) Клотца, б) «двух точек», в) Шварценбаха,
г) Комаря, с) Бента-Френча, д) Бьерума

7. Какой метод можно использовать для определения ε_{MLn} и β_{MLn} комплексов, в которых в качестве лигандов выступают анионы слабых кислот?

- а) Клотца, б) «двух точек», в) Шварценбаха,
г) Комаря, с) Бента-Френча, д) Бьерума

8. Какой метод можно использовать для определения состава и β_{MLn} комплексов, в которых в качестве лигандов выступают анионы слабых кислот?

- а) Клотца, б) «двух точек», в) Шварценбаха,
г) Комаря, с) Бента-Френча, д) Бьерума

9. Какие графические зависимости используются в методе «соответственных растворов»? Какие величины определяют по ним?

10. Дайте определение термину «соответственные растворы».

11. Какого вида кривая насыщения $A = f(C_L)$ или $A = f(C_M)$ может быть использована для расчётов по методу Бента-Френча.

12. Какой характер имеет кривая насыщения $A = f(C_L)$ или $A = f(C_M)$ при образовании в растворе неустойчивого комплекса. Можно ли такую кривую ис-

пользовать для определения состава комплекса? Какой метод (методы) в этом случае можно использовать для нахождения его устойчивости и мольного коэффициента светопоглощения?

13. Покажите вид графической зависимости, по которой можно определить $\lg \beta$ и состав комплекса методом Бента-Френча. Какие величины определяют по этому графику при изучении комплексообразования с лигандом - слабой кислотой?

14. Какой вид имеет зависимость $\lg \frac{A_x}{A_0 - A_x} = f(\lg C_L)$, если в растворе существуют комплексы разного состава? Как графически определить их состав и устойчивость?

15. Какую зависимость строят в методах Толмачёва-Комаря и Клотца? Какие величины затем определяют графически? Возможно ли с их помощью определить состав и устойчивость комплекса?

16. Какое условие (условия) должно быть выполнено для возможности определения ϵ_{ML} и β_{ML} графическим методом Шварценбаха? Какие зависимости для этого используют?

17. Какой метод (методы) могут быть использованы для определения β_{ML} комплекса с лигандом - слабой кислотой в случае их поглощения при одинаковой длине волны? Необходимо ли предварительно определять ϵ_{ML} ?

18. Результаты определения плотности (A) какой серии (серий) растворов используют для определения состава комплекса методом Гарвея –Менинга?

19. Рассчитайте по приведенным ниже данным истинное значение $\epsilon(ML)$, если $C(L) = 2 \cdot 10^{-5}$, $l = 1 \text{ см}$

$C(M) \cdot 10^{-5}$, моль/л	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0
A	0,55	0,70	0,75	0,77	0,8

20. Определите состав и устойчивость комплекса по следующим экспериментальным данным, если $C(M) = 3,7 \cdot 10^{-5}$, $l = 1 \text{ см}$

$C(L) \cdot 10^{-5}$, моль/л	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	8,0	10,0
A	0,131	0,265	0,396	0,468	0,487	0,498	0,499	0,500

ЛИТЕРАТУРА

1. Басоло. Ф., Джонсон Р. Химия координационных соединений. – М.: Мир, 1996.
3. Голуб А.М., Скопенко В.В. Основы координаційної хімії. Київ: Вища школа, 1977.
4. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М.: Химия, 1987.
5. Хьюи Дж. Неорганическая химия. М.: Химия, 1987.
7. Скопенко В.В., Зуб В.Я. Координаційна хімія. Практикум. К.: ВПЦ „Київський університет”, 2002.
8. Сапрыкова З.А., Боос Г.А., Захаров А.В. Физико-химические методы исследования координационных соединений в растворах. К.:Изд-во Казанского университета, 1998г.
9. Булатов И.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: «Химия», 1986.
10. Бабко А.К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворе. К.: Изд-во АН УССР, 1955.
11. Новаковский М.С. Лабораторные работы по химии комплексных соединений. Х: Изд-во Харьковского университета, 1972.
12. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах, М.: Химия, 1964.
13. Скопенко В.В., Савранський Л.І. Координаційна хімія. К.: Либідь, 1997.
14. Хартли Ф., Берсес К., Оллок Р. Равновесие в растворах. – М.:Мир,1983.
15. Яцимирский К.Б., Васильев В.П. Константы нестойкости комплексных соединений. – М.: АН СССР, 1959.
16. Яцимирский К.Б., Лампека Я.Д. Физикохимия комплексов металлов. – К.: Наукова думка, 1985.
17. Желиговская Н.И., Черняев И.И. Химия комплексных соединений. – М.: Высшая школа, 1966.
18. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. – М.: Высшая школа, 1985.
19. Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений. – М.: Высшая школа, 1990.
20. Киселев Ю.М., Добрынина Н.А. Химия координационных соединений. – М.: Академия, 2007.
21. Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю., Савранский Л.И., Гарновский А.Д. Координационная химия. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007.