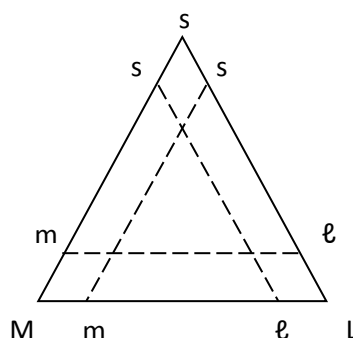


## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК В РОЗЧИНІ

Для визначення процесу комплексоутворення в системі центральний іон-ліганд необхідно знайти кількість типів комплексних часток, які утворюються, визначити їх склад і дати кожному типу часток основну термодинамічну характеристику – константу нестійкості.

Існує велике число різноманітних спектрофотометричних методів дослідження. Зв'язок між ними можна встановити, розглянувши загальну графічну схему – трикутник складу для системи з трьох компонентів: комплексоутворювач  $M$ , ліганд  $L$  і розчинник  $S$ . Графічно така система зображується рівностороннім трикутником, вершини якого відповідають 100 %-вому вмісту кожного з компонентів. Лінія, паралельна одній із сторін трикутника, відповідають певному розрізу системи:



1. Розріз  $m-l$  відповідає серії розчинів, які містять однакову кількість розчинника. В цій серії сума концентрацій  $L$  і  $M$  є постійною. Така серія розчинів називається ізомолярною.

2. Розріз  $s-l$  відповідає серії розчинів з постійною концентрацією комплексоутворювача  $M$  та змінною – ліганда  $L$ .

3. Розріз  $s-m$  відповідає серії розчинів з постійною концентрацією ліганда та змінною – комплексоутворювача  $M$ .

Ці розрізи доповнюють один одного, проте найважливішим є розріз  $s-l$  так як з його допомогою можна визначити ділянки існування всіх комплексних часток, які утворюються в системі.

Спектрофотометричні методи дослідження засновані на вивченні одного з розрізів трикутника, а внутрішній зв'язок між усіма спектрофотометричними прийомами витікає із наступних положень:

1. Спільність вимірюваної властивості системи – оптичної густини  $A$ .
2. основний закон світлопоглинання – закон Бугера-Ламберта-Бера, який зв'язує концентрацію речовин в розчині з його оптичною густиною.
3. Закон діючих мас в застосуванні до рівноваг систем, які вивчаються.

Дослідження системи спектрофотометричними методами необхідно проводити в галузі довжин хвиль, де спостерігається максимальне світлопоглинання комплексною часткою, яка утворюється в системі. Якщо ж крім комплексу в системі присутні інші частки, які поглинають світло, необхідно працювати в галузі спектру, де спостерігається максимальна відмінність в світлопоглинанні комплексу та інших часток.

Дані, отримані при вивченні серії з постійною концентрацією одного з компонентів та змінною – другого, можуть бути використані для розрахунку молярного коефіцієнта поглинання комплексу. Вважаючи, що величина оптичної густини другої прямолінійної ділянки отриманого графіку відповідає повному зв'язуванню  $M$  в комплексі  $ML$ , і знаючи концентрацію  $M$  в точці перегину, знаходимо:

$$\epsilon M_m L_n; \quad \epsilon = \frac{A_{\max}}{C \ell},$$

де  $\ell$  - товщина шару, який поглинає світло,  
 $C$  – молярна концентрація.

Лабораторна робота № 3. Визначення складу ферумсаліцилатного комплексу методом молярних відношень. Розрахунок молярного коефіцієнта світлопоглинання комплексу.

Метод молярних відношень дозволяє отримати уявлення про формули комплексів, які утворюються, і відповідає розрізам системи  $M L S$   $s \ell$  і  $s m$ . При дослідженні методом молярних відношень вимірюється оптична густина серії розчинів, які містять компоненти  $L$  і  $M$ . При цьому концентрація одного з компонентів  $L$  або  $M$  залишається сталою, концентрація  $M$  або  $L$  змінюється.

Якщо в системі утворюється комплекс типу  $M_m L_n$ , який володіє значною стійкістю, то на графіку залежності оптичної густини від молярного відношення  $M/L$  утворюється крива з переломом в тій точці, в якій молярне співвідношення компонентів в розчині  $[M] : [L]$  відповідає їх співвідношенню в комплексі

$$M : L = m : n$$

В залежності від стійкості досліджуваної комплексної сполуки графічна залежність світлопоглинання від співвідношення  $C_M : C_L$  буде відрізнятися.

1. Комплекс  $M_m L_n$  який утворюється в системі дуже стійкий, тобто помітно не дисоціює в розчині. Якщо поглинаючими світло в даній системі є тільки частки  $M_m L_n$ , на графіку залежності  $A$  від концентрації змінного компонента отримаємо дві прямі, які перетинаються в точці, яка відповідає співвідношенню  $M : L = m : n$  (Рис.1).

2. Комплекс  $M_m L_n$  помітно дисоціює в розчині. Для повного зв'язування  $M$  в комплекс необхідний деякий надлишок  $L$ . Тобто на графіку отримуємо криві з більш чи менш плавним переходом. Точка, яка відповідає співвідношенню  $M : L = m : n$  знаходиться екстраполяцією прямолінійних ділянок кривих до перетину (Рис.2).

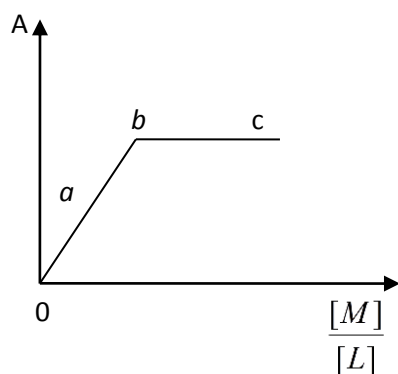


Рис.1

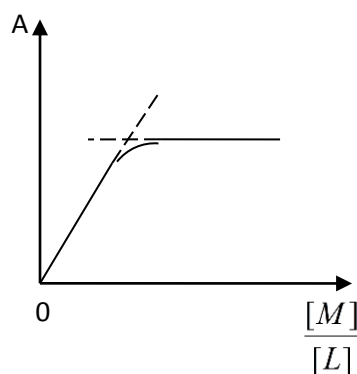


Рис.2

3. В системі утворюється декілька комплексних часток, які значно відрізняються стійкістю. Отримуємо криву з декількома переломами (Рис.3).

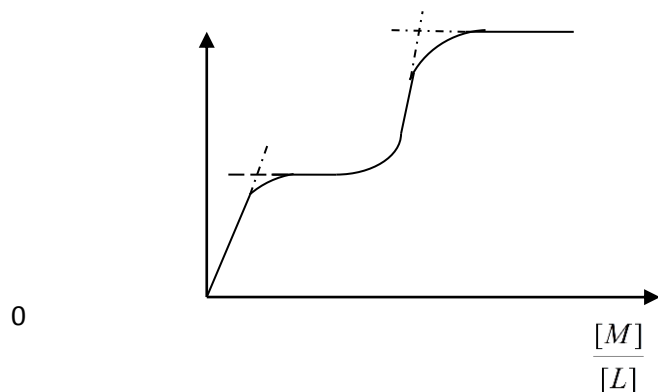


Рис.3

4. Комплекс  $M_mL_n$  надзвичайно мало стійкий або в системі утворюється декілька комплексних часток дуже близьких за стійкістю. На графіку залежності  $A - [M]/[L]$  отримуємо плавну криву, яка не має переломів (Рис.4).

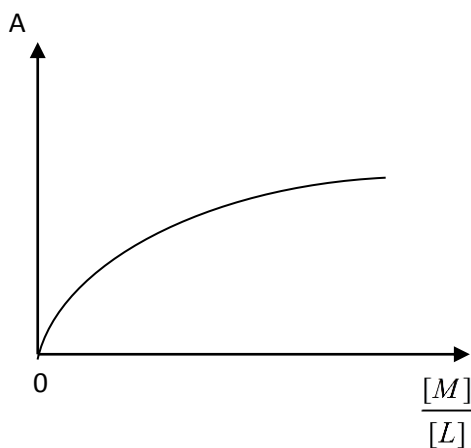
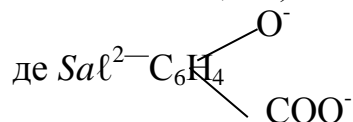
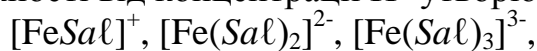


Рис.4

Застосовується метод полярних відношень до вивчення системи ферум (III) – саліцилова кислота в кислому середовищі. В даній системі в залежності від концентрації  $H^+$  утворюється декілька комплексних часток:



Вивчимо, в якому співвідношенні реагує ферум (III) і саліцилат при утворенні червоно-фіолетового комплексу, який поглинає світло при  $\lambda = 490$  нм.

Методика роботи та необхідні реактиви:

1. 0,01 М розчин ферум (III) нітрату.
2. 0,01 М розчин нітратної кислоти.
3. 0,01 М розчин саліцилової кислоти в лузі (0,01 М розчин лузі).

I серія розчинів. В мірні колби ємністю 25 мл вводять 0,6 мл розчину саліцилової кислоти, вводять зміну кількість розчинів феруму 0; 0,2; 0,3; 0,4;

0,5; 0,6; 0,7; 0,8 мл. Вміст пробірки розбавляють до мітки 0,01 М розчином нітратної кислоти, перемішують, переносять у кювету фотоколориметра та вимірюють оптичну густину отриманих розчинів. По отриманим даним будують графік залежності оптичної густини від співвідношення від концентрацій Феруму (III) та саліцилат-іонів і знаходять співвідношення компонентів в комплексі.

II серія розчинів. В мірні колби ємністю 25 мл вводять 0,6 мл розчину феруму, вводять 0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8 мл розчину саліцилової кислоти. Розчин розбавляють до мітки 0,01 М розчином нітратної кислоти.

Вимірюють оптичну густину отриманих розчинів і будують графік, аналогічний попередньому.

Отримані дані використовують також для розрахунку молярного коефіцієнта світлопоглинання отриманого комплексу.

Завдання:

На основі даних про склад комплексу запропонувати можливу структуру комплексу Феруму (III) з саліциловою кислотою.