

RÓWNOWAGI REAKCJI KOMPLEKSOWANIA

WSTĘP

Ważną grupę reakcji chemicznych wykorzystywanych w chemii fizycznej i analitycznej stanowią reakcje, których wynikiem jest powstawanie związków kompleksowych. Znalazły one, dzięki swym właściwościom zastosowanie we wszystkich działach analizy chemicznej, m. in. w kolorymetrii, do maskowania, w elektroanalizie.

Reakcje tworzenia się kompleksów w roztworach podlegają w pełni prawu działania mas. Jeżeli jon centralny tworzy w reakcji z ligandem związek kompleksowy:



to stała równowagi tej reakcji, zwana stałą trwałości tego kompleksu wyrazi się wzorem:

$$K = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n} \quad (2)$$

Gdy jon centralny M reaguje z m ligandami, to reakcja przebiega stopniowo i powstają kompleksy pośrednie, zanim osiągnięty zostanie kompleks koordynacyjnie wysycony. Stała trwałości ogólna w takim przypadku będzie równa iloczynowi stałych trwałości stopniowo tworzących się kompleksów.:

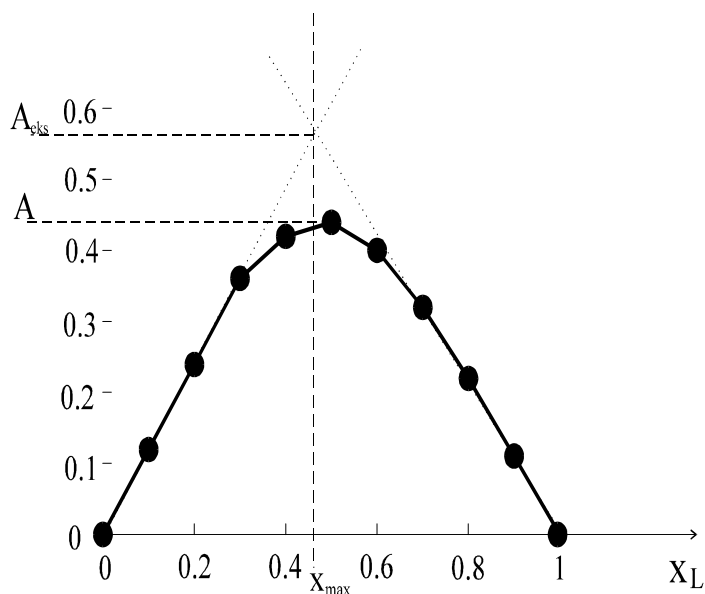
W roztworach, obok głównej, obserwowanej reakcji kompleksowania przebiegają inne reakcje, wynikające z obecności różnych obcych jonów. Wprowadza się wtedy warunkowe stałe trwałości.

Stałe trwałości połączeń kompleksowych wyznaczyć można stosując jedną z wielu metod:

1. **Spektrofotometryczną** - wykorzystuje się właściwości optyczne roztworów zawierających związki kompleksowe.
2. **Potencjometryczną** - z pomiaru potencjału można określić aktywność wolnych jonów metalu lub wolnego ligandu.
3. **Polarograficzną** - w przypadku, gdy reakcja tworzenia kompleksu jest szybka w porównaniu z redukcją jonu metalu wówczas otrzymuje się jedną falę polarograficzną o potencjale półfali bardziej ujemnym niż potencjał nieskompleksowanego metalu. Z przesunięcia potencjału półfali i z wartości stężenia czynnika kompleksującego można wyznaczyć skład i stałą trwałości kompleksu.
4. **Ekstrakcyjną** - podstawą jest prawo podziału Nernsta, zgodnie z którym w stałej temperaturze stosunek aktywności lub stężeń substancji rozdzielonej pomiędzy dwie niemieszające się ze sobą cieczy jest stały, współczynnik ekstrakcji jonów metalu wyznacza się ekstrahując odpowiednim rozpuszczalnikiem wodne roztwory zawierające jony metalu i ligand w różnych stężeniach. Otrzymane dane dostarczają informacji o składzie istniejących kompleksów oraz o położeniu równowagi.

Istnieją jeszcze inne metody wyznaczania stałych trwałości połączeń kompleksowych. Do łatwych w wykonaniu i szybkich należą metody spektrofotometryczne.

Jedną z metod wyznaczania składu kompleksu jest metoda Job'a. Polega ona na pomiarze zwykle absorbancji A roztworu zawierającego jon centralny i ligand w różnym wzajemnym stosunku, przy czym sumaryczne stężenie jest stałe. Wykres zależności absorbancji od składu (ułamka molowego) posiada charakterystyczny kształt (Rys. 7.1), wskazując jednocześnie na skład połączenia kompleksowego.



Rys. 1 Krzywa Job'a

Mianowicie, gdy absorbancja mierzona jest przy długości fali przy której absorbują jedynie kompleks wtedy stosunek skład kompleksu wyrażony jako:

$$n = \frac{c_L}{c_M} \quad (3)$$

można obliczyć z równania:

$$n = \frac{x_{max}}{1 - x_{max}} \quad (4)$$

gdzie: x_{max} - oznacza wartość odciętej odpowiadającej maksimum na krzywej Job'a.

Gdy np. $x_{max} = 0.5$, to wtedy $n = (0.5)/(1 - 0.5) = 1$, czyli związek jest o składzie 1:1.

Na podstawie krzywej można obliczyć również stałą trwałości kompleksu. W tym celu wykreśla się styczne do początkowej i końcowej części krzywej i w obliczeniach korzysta się ze współrzędnych punktów leżących na stycznych i na krzywej. Wartości stężeń $[ML_n]$, $[M]$, $[L]$ zależą od wartości ułamka molowego x .

Wprowadzając nową zmienną c_x :

$$\begin{aligned}
 c_x &= c_M && \text{dla } x > x_{\max} \\
 c_x &= c_L/n && \text{dla } x < x_{\max} \\
 c_x &= c_M = c_L/n && \text{dla } x = x_{\max}
 \end{aligned} \tag{5}$$

można zapisać, że:

$$\begin{aligned}
 [ML_n] &= \frac{A}{A_{\text{eks}}} \cdot c_x \\
 [M] &= c_M - \frac{A}{A_{\text{eks}}} \cdot c_x \\
 [L] &= c_L - n \frac{A}{A_{\text{eks}}} \cdot c_x
 \end{aligned} \tag{6}$$

gdzie A oraz A_{eks} oznaczają absorbancję w danym punkcie oraz absorbancję w punkcie przecięcia się stycznych.

Ponieważ stałą trwałości określa równanie (2) więc:

$$K = \frac{\frac{A}{A_{\text{eks}}} \cdot c_x}{\left(c_M - \frac{A}{A_{\text{eks}}} \cdot c_x\right) \cdot \left(c_L - n \frac{A}{A_{\text{eks}}} \cdot c_x\right)^n} \tag{7}$$

Metoda Joba jest szeroko stosowaną metodą fotometryczną wyznaczania stałej nietrwałości kompleksu ze względu na jej prostotę i szybkość wykonania, zwłaszcza dla $n = 2$. Dla $n > 3$ wyznaczone stałe nietrwałości mogą być obciążone błędem.

Jeżeli $n = 1$ można stosować uproszczoną metodę wyznaczania stałej nietrwałości kompleksu. W tym celu należy najpierw określić stopień dysocjacji kompleksu.

Stopień dysocjacji kompleksu można oznaczyć dwoma metodami:

- mierzenia odchylenia krzywej spowodowanego dysocjacją kompleksu,
- badania zachowania się roztworu, którego skład odpowiada maksimum krzywej podczas rozcieńczania.

W ćwiczeniu zastosowano pierwszy sposób. Stosunek wysokości doświadczalnie wyznaczonego maksimum do wysokości maksimum ekstrapolowanego (do punktu przecięcia) początkowych odcinków krzywych wskazuje na stopień przesunięcia się równowagi kompleksu. Np. jeżeli doświadczalnie stwierdzona absorbancja dla maksimum krzywej wynosi $A = 0.43$, a punkt przecięcia prostych przerywanych odpowiada absorbancji $A_{\text{eks}} = 0.58$, to stopień dysocjacji kompleksu wynosi:

$$\begin{aligned}
 \alpha &= \frac{(\text{część zdysocjowana})}{(\text{stężenie ogólnie})} = \frac{(\text{stężenie ogólnie}) - (\text{stężenie kompleksu})}{(\text{stężenie ogólnie})} = \\
 &= \frac{A_{\text{eks}} - A}{A_{\text{eks}}} = \frac{0.58 - 0.43}{0.58} = 0.26
 \end{aligned} \tag{7.8}$$

CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest oznaczenie składu i stałej nietrwałości powstałego kompleksu.

APARATURA

Spektrofotometr SPEKOL

Przystawka podstawowa.

Kuwety szklane ($d = 1 \text{ cm}$) - 2 szt.

SZKŁO

Kolbki miarowe 50 ml - 7 szt.

Pipety 10 ml - 2szt.

Pipety kalibrowane 5 ml - 2 szt.

Zlewka 150 ml.

Zlewka 50 ml.

Tryskawka.

ODCZYNNIKI

Roztwór azotanu torowego $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

Roztwór oranżu ksylenolowego $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

Bufor HCl - KCl $\text{pH} = 1.5$.

Bufor octanowy $\text{pH} = 4.0$.

WYKONANIE ĆWICZENIA

1. Przygotować 6 prób:

[ml]	I	II	III	IV	V	VI
bufor $\text{pH}=1.5$	10	10	10	10	10	10
azotan toru $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$	5.0	4.0	3.0	2.0	1.0	0.0
oranż ksylenolowy $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0

Dopełnić wodą destylowaną do 50 ml (stała objętość odczynnika i jonu kompleksującego = 6 ml).

UWAGA !!!

Można zastosować inną objętość wprowadzanego odczynnika i jonu kompleksującego.

2. Znaleźć długość fali, przy której występuje maksimum absorpcji kompleksu toru

W tym celu należy wykonać widmo promieniowania w zakresie od 450 do 620 nm, co 10 nm, tzn mierzyć absorbancję próby III względem specjalnie przygotowanego roztworu ligandu (3.0 ml oranżu ksylenolowego, 10 ml buforu o $\text{pH} = 1.5$, uzupełnić do 50 ml wodą destylowaną), wykazać wykres zależności absorbancji od długości fali i wyznaczyć .długość fali dla której absorbancja jest maksymalna.

3. Zmierzyć absorbancję roztworów otrzymanych w punkcie 1 względem wody przy znalezionej długości fali, przy której występuje maksimum.
4. W analogiczny sposób przygotować drugą serię prób stosując zamiast buforu o pH = 1.5 bufor o pH = 4.0 i wykonać pomiary absorpcji.

OPRACOWANIE WYNIKÓW

Na podstawie pomiarów absorbancji:

1. Wykreślić widmo absorpcji azotanu toru z oranżem ksylenolowym.
2. Wykreślić krzywe zmian absorpcji w zależności od ułamka molowego ligandu x_L dla obu serii pomiarów.
Na otrzymanych wykresach zależności A od składu roztworów (x_L) wykreślić styczne do początkowych (położonych w pobliżu osi układu), w przybliżeniu prostoliniowych części krzywych Job'a do punktu przecięcia się ich.
Przecięcie tych stycznych wyznacza zarówno skład kompleksu, jak i absorbancję jaką posiadałby roztwór gdyby nie był zdysocjowany.
3. Określić skład kompleksu posługując się wzorem.
4. Wyznaczyć stałą trwałości kompleksu metodą Job'a.

Wzór tabeli i schematu opracowania

..... Wydział Imię i Nazwisko studenta Data wykonywania ćwiczenia:
..... Kierunek Studia niestacjonarne		
Nr grupy: Nr ćwiczenia: Nazwisko Prowadzącego:
Nr zespołu:		

1. Temat ćwiczenia:
2. Cel ćwiczenia:
3. Pomiary:
4. Obliczenia:
5. Wykresy:
6. Wnioski:

template