

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Л.А. Алакаева

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Для специальности: 020002 – Аналитическая химия

Рекомендовано Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия

НАЛЬЧИК 2003

УДК 543: 422.3
ББК 24.4

Рецензенты:

кандидат химических наук, доцент кафедры химии
Кабардино-Балкарской государственной сельскохозяйственной академии
И.Х. Багов

Алакаева Л.А.

Спектрофотометрические методы исследования комплексных соединений: Учебное пособие. – Нальчик: Каб-Балк. ун-т, 2003. – 62 с.

Настоящее издание содержит краткие теоретические сведения по спектрофотометрическим исследованиям комплексных соединений для подбора оптимальных условий комплексообразования и разработки методик спектрофотометрического определения редких элементов с органическими реагентами.

Пособие предназначено для студентов и аспирантов, занимающихся исследованиями комплексных соединений.

Рекомендованно РИСом университета

УДК 543: 422.3
ББК 24.4

© Кабардино-Балкарский государственный
университет, 2003

ВВЕДЕНИЕ

Значение комплексных соединений во всех отраслях химии как прикладного, так и теоретического характера все время возрастает. Это вполне понятно, если иметь в виду, что большинство известных нам химических соединений можно отнести к классу комплексных соединений. Поэтому без освоения основ химии комплексных соединений нельзя успешно изучать не только аналитическую химию, но и неорганическую, органическую и другие основные химические дисциплины. Вполне понятно, что учебные программы вузов предусматривают ознакомление студентов с химией комплексных соединений уже в первые годы учебы. Особенно необходимо знание комплексных соединений и владение методами их исследования для разработки методик определения малых концентраций ионов, атомов и веществ студентам, специализирующимся по аналитической химии.

Как известно, комплексообразование металлов с органическими реагентами используется в гравиметрии, фотометрии, люминесценции и в других методах анализа.

Современное развитие аналитической химии характеризуется интенсивным использованием комплексных соединений ионов металлов с органическими реагентами в растворах для разделения, концентрирования и количественного определения различных элементов. Успешное решение химико-аналитических задач возможно при достаточно полной информации о комплексообразовании ионов металла с органическими реагентами.

Задачей настоящего пособия является освоение методов исследования комплексных соединений металлов с органическими реагентами. Здесь рассмотрены спектрофотометрические методы исследования комплексных соединений для установления оптимальных условий комплексообразования, констант диссоциации, составов и методик определения элементов.

Как известно, в последние 20 лет в КБГУ проводится эксперимент по подготовке высококвалифицированных кадров химиков-аналитиков. Студенты, специализирующиеся по аналитической химии, проходят специализацию с младших курсов по индивидуальному плану с индивидуальной научной тематикой по спектрофотометрии – «Изучение аналитических свойств данного химического элемента».

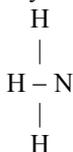
Данное учебное пособие будет служить практическим руководством для студентов, специализирующихся по аналитической химии, дипломников, аспирантов, работников контрольно-аналитических служб, научных работников.

1 ТЕОРИИ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

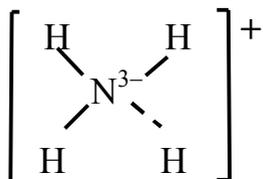
1.1. Основные положения координационной химии комплексных соединений

Важнейшую роль в химии комплексных соединений играет координационная теория, созданная в 1893 г. швейцарским химиком Вернером. Поэтому прежде всего необходимо ознакомиться с основными понятиями этой теории.

Рассмотрим образование комплексного иона аммония. Как известно, формула аммиака составляет NH_3 , т.е. атом азота способен присоединять три атома водорода с образованием молекулы аммиака:



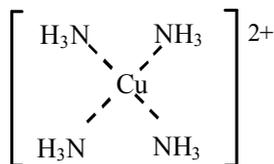
Азот по отношению к водороду проявляет окислительные свойства (N^{3-}). Химические связи, образовавшиеся согласно окислительному числу азота, будем называть обычными химическими связями и в формулах обозначать сплошными линиями. Кроме трех ионов водорода азот еще способен присоединять один ион водорода H^+ . При этом образуется комплексный положительно заряженный ион аммония



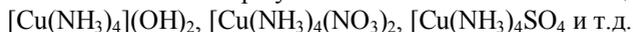
Комплексный ион аммония NH_4^+ с противоположно заряженными ионами образует комплексное соединение NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и т.д.

Как видно, атом азота в ионе аммония образует 4 химические связи. Четвертая из них, являющаяся причиной образования комплексного иона, называется координационной связью. В химических формулах координационная связь обозначается пунктирной линией или стрелкой к центральному иону комплексообразователя.

Другой пример. Ион меди Cu^{2+} способен к взаимодействию с молекулами аммиака, образуя комплексный ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Химические связи между ионом меди и молекулами аммиака являются координационными; их можно изобразить следующим образом:



Такой комплексный ион образует с анионами комплексные соединения:



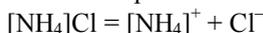
При рассмотрении формул иона аммония и иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ видно, что в обоих случаях имеется атом или ион, занимающий центральное положение. В ионе аммония центральным является азот, в ионе $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ – ион меди. Такие центральные атомы или ионы имеются во всех комплексных соединениях. Они называются комплексообразователями, иногда центральными атомами (ионами).

Вокруг комплексообразователя координируются другие атомы, ионы или молекулы. Таковыми являются атомы водорода в ионе аммония или молекулы аммиака в ионе $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Они называются лигандами или аддендами.

Комплексообразователем обычно является электроположительный ион. Электроотрицательные комплексообразователи встречаются редко. Число, показывающее, сколько лигандов (ионов или молекул) присоединено к данному комплексообразователю, называется координационным числом. Координационное число зависит как от природы комплексообразователя, так и от природы лигандов. Наиболее распространены комплексные соединения с координационным числом 4, 6; реже встречаются – 2, 3, 5, 7, 8, 9.

Общее количество химических связей между комплексообразователем и лигандами, независимо от того, являются ли они обычными или координационными связями, называется координационным числом.

Лиганды образуют вокруг центрального иона внутреннюю сферу. Например, в ионе аммония эту сферу составляют 4 атома водорода, в ионе $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ – 4 молекулы аммиака. Таким образом, каждый комплексный ион имеет две составные части – комплексообразователь и внутреннюю сферу. Кроме внутренней сферы в комплексных соединениях обычно существует и внешняя сфера, например ион хлора в хлориде аммония $[\text{NH}_4]\text{Cl}$, сульфат-ион в комплексном соединении $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ и т.д. Ионы или молекулы, находящиеся во внешней сфере, связаны в комплексном соединении гораздо слабее, чем ионы или молекулы, находящиеся во внутренней сфере. Такая прочность связи обуславливает характер диссоциации комплексных соединений в водных растворах. Например, в водных растворах хлорида аммония существуют ионы аммония и ионы хлора

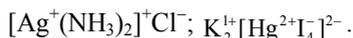


или



Как видно, при диссоциации комплексного соединения отделяются ионы (или молекулы), находящиеся во внешней сфере, и комплексообразователь вместе с лигандами (т.е. вместе с внутренней сферой) существует в растворе как самостоятельный ион. Таким образом, комплексные соединения в водных растворах диссоциируют на комплексные ионы и на ионы, находящиеся во внешней сфере.

Заряд комплексного иона алгебраически складывается из заряда его составных частей – комплексообразователя и лигандов. Если лиганды электронейтральные молекулы, то присутствие их не оказывает влияние на заряд комплексного иона.



Лиганды могут образовывать химические связи посредством нескольких атомов, входящих в их состав. В зависимости от количества таких атомов лиганды подразделяются на монодентатные и полидентатные лиганды. Например, комплексы, которые образуются с помощью аммиака, считаются монодентатными, т.к. в NH_3 входит только один атом азота, который образует координационную связь с центральным атомом комплекса. Комплексы, образованные с участием этилендиамина $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ относятся к полидентатным, т.к. в молекулу этилендиамина входит два атома азота, которые координируются к центральному иону комплекса.

1.2 Общие положения теории образования комплексных соединений

Причиной образования комплексных соединений является образование координационной связи. Поэтому задача теории образования комплексных соединений состоит в том, чтобы объяснить физическую сущность этой связи и ее образование.

Создание и развитие теории образования комплексных соединений тесно связано с созданием и развитием теории химической связи.

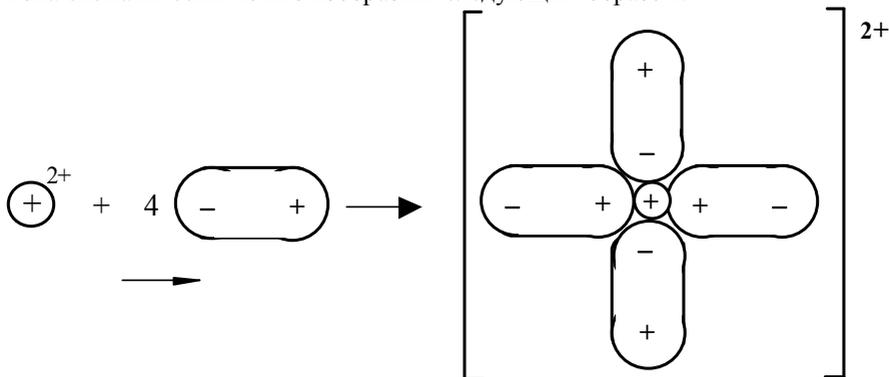
Первоначально в 1916 г. была разработана теория комплексных соединений на основе теории ионной и ковалентной химических связей.

Электростатическая теория (теория ионной или гетерополярной связи) была создана немецким ученым Косселем. Согласно этой теории сущностью химической связи является электростатическое притяжение между противоположно заряженными ионами. Комплексные соединения образуются не только между противоположно заряженными ионами, но и в случае, когда лиганды электронейтральные. Многие электронейтральные молекулы, которые обладают дипольными моментами, вступают в комплексообразование за счет неравномерности распределения положительного и отрицательного заряда внутри молекулы. К комплексообразователю притягивается тот

конец молекулы, на котором преобладает заряд, противоположный заряду комплексообразователя.

Примеры: комплексные ионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и т.д.

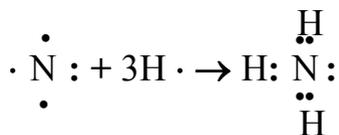
Если координационное число равно 4, то образование комплексного иона схематически можно изобразить следующим образом:



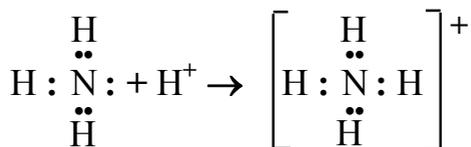
Сущность координационной связи также можно объяснить электростатическим притяжением.

Теория ковалентной связи (гомеополярной, или атомной связи) создана американским химиком Льюисом. Дальнейшее развитие этой теории получило в работах Сидживика, поэтому ее называют теорией Льюиса-Сидживика. Эта теория исходит из предположения возможности образования общих для обоих атомов электронных пар, которые осуществляют связь между этими атомами.

Например, образование аммиака:



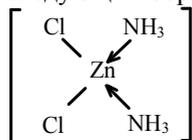
Теория ковалентной связи допускает возможность использования этой пары электронов для осуществления связи с соответствующим атомом или ионом. В случае аммиака таким ионом является ион водорода, в результате чего образуется комплексный ион аммония:



Атомы или ионы, в которых имеются неиспользованные для осуществления химической связи пары электронов и которые могут быть использованы для образования связи с другими атомами или ионами называются донорами. Те атомы или ионы, которые способны принимать эти электронные пары, называются акцепторами.

Координационная связь, образовавшаяся таким образом, называется донорно-акцепторной связью.

В формулах комплексных соединений донорно-акцепторная связь обозначается стрелкой, направленной острием к акцептору. Например, формулу диамин-дихлоро-цинка пишут следующим образом:



Стрелка означает, что каждая молекула аммиака использует свою свободную электронную пару для образования связи с ионом цинка. Таким образом, по теории Льюиса-Сидживика химическая связь всегда осуществляется электронной парой. Следует отметить, что все четыре связи у атома цинка являются идентичными согласно А.А.Гринберга, который доказал с помощью радиоактивных изотопов.

Электростатическая теория и теория ковалентной связи не исключают, а взаимно дополняют друг друга.

1.3 Квантово-механические теории образования комплексных соединений

Основные положения квантовой механики

Для описания движения микрочастиц (электрон, протон, нейтрон и др.), которые обладают двойственной природой (как свойства частицы, так и свойства волны) в микромире была создана теория квантовой механики. Планетарная модель атома, согласно которой вокруг ядра по вполне определенным орбитам вращаются электроны, учитывает только то, что электрон может проявлять свойства частицы, т.е. корпускулярные свойства. По-

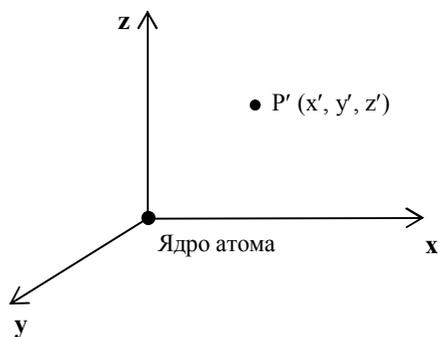


Рис. 1. Система координат для описания движения электрона в атоме

этому эта модель не может объяснить многие явления. К числу таких явлений относится и образование химической связи. Учитывая волновые свойства электрона при помощи соответствующих математических расчетов, химическую связь можно охарактеризовать и количественно. Именно исследованием движения и взаимодействия микрочастиц занимается квантовая механика. Эта теория описывает движение электрона в атоме или молекуле при помощи волновой функции Ψ . В разных точках атомного пространства эта функция принимает разные значения. Если ввести систему прямоугольных координат, начальная точка которой совпадает с ядром атома (рис. 1), то значение функции Ψ определяется координатами x , y и z . Это математически записывается так: $\Psi(x, y, z)$. Например, значение Ψ в точке p' определяется координатами этой точки x' , y' и z' .

Волновая функция Ψ связана с потенциальной энергией электрона V и его полной энергией E уравнением Шредингера:

$$\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{d^2\Psi}{dy^2} + \frac{d^2\Psi}{dz^2} \right) + (E - V)\Psi = 0.$$

здесь: m – масса электрона;

\hbar – постоянная Планка, равная $6,625 \cdot 10^{-27}$ эрг·сек;

$\frac{d^2}{dx^2}$, $\frac{d^2}{dy^2}$, $\frac{d^2}{dz^2}$ – математические обозначения, показывающие, что в

уравнение входят частные вторые производные функции Ψ .

Уравнение Шредингера является основой всей квантовой механики. Однако решение этого уравнения связано с некоторыми трудностями. Нахождение функции Ψ , которая описывает движение электрона в атоме (молекуле), возможно только в простейших случаях, в частности, на примере атома водорода, где вокруг ядра вращается только один электрон. В остальных случаях, вследствие необходимости учета взаимодействия всех частиц системы, для решения уравнения Шредингера в квантово-механических расчетах допускают различные упрощения, в результате чего можно получить уравнения, математическое решение которых становится возможным. Таким образом, создаются приближенные квантово-механические теории строения атомов и молекул. Характер этих теорий и границы их применения зависят от характера допущенных упрощений.

Физический смысл волновой функции трудно объяснить. Однако при возведении ее в квадрат получаем величину, которая характеризует вероятность нахождения электрона в данной точке пространства атома (молекулы). Чем больше численное значение ψ^2 в данной точке, тем больше вероятность нахождения электрона именно в этой точке.

Математическое исследование уравнения Шредингера показывает, что его решение возможно не при любом значении энергии E . Только в случае некоторых, вполне определенных значений E можно найти такие функции ψ , которые удовлетворяют уравнению Шредингера. Решение этого уравнения для атома водорода показывает, что электрон может обладать только следующими количествами энергии:

$$E_n = -\frac{2\pi^3 m e^2}{h^2 n^2} = -\frac{K}{n^2},$$

где m – масса электрона;

e – заряд электрона;

h – постоянная Планка;

$K = \frac{2\pi^2 m e^2}{h^2}$ – постоянная величина.

Как видно, «разрешенные» значения энергии электрона определяются числом n , называемым главным квантовым числом. Это число может принимать только целые положительные значения: $n = 1, 2, 3, 4 \dots$ и т.д. Главное квантовое число n определяет нахождение электрона на определенном энергетическом уровне.

При $n = 1$ электрон обладает наименьшей энергией или, как говорят, принадлежит к самому низкому энергетическому уровню. Если $n = 2$, электрон обладает гораздо большей энергией и находится на более высоком энергетическом уровне. Плотность электронного облака при этом перераспределяется и концентрируется на большем расстоянии от ядра, чем в случае $n = 1$ и т.д. Для полного описания состояния электронов, кроме главного квантового числа n , вводится еще 3 квантовых числа – l, m и s .

Число l характеризует расщепление энергетических уровней на отдельные подуровни, т.е. l показывает число подуровней на каждом энергетическом уровне и принимает значения $l = 0, 1, 2, 3 \dots n - 1$. Если $n = 1$, то l может принимать только одно значение, а именно $l = 0$. Следовательно при $n = 1$ энергетический уровень на подуровни не расщепляется. В случае при $n = 2, 1$ принимает два значения $l = 0$ и $l = 1$, т.е. энергетический уровень при $n = 2$ расщепляется на два подуровня. Один подуровень при $l = 0$ обладает меньшей энергией, т.е. находится ниже, другой же при $l = 1$ обладает большей энергией, т.е. находится выше. Далее в пределах одного подуровня возможно несколько различных вариантов распределения вероятности нахождения электронов в пространстве атома. Поэтому вводится магнитное квантовое число $m = -1 \dots 0 \dots +1$. Для полной характеристики состояния электрона необходимо еще учитывать вращательное движение его вокруг своей оси, называемое спином электрона $S = -\frac{1}{2}$ и $+\frac{1}{2}$. Электроны с разными спинами образуют электронную пару и обозначают вписанными в квадрат стрелками, т.е. электроны имеют антипараллельные спины .

Как описано выше, для характеристики энергетического состояния электрона вместо числовых значений $l = 0, 1, 2, 3$ применяют латинские буквы s, p, d, f . Таким образом, указанными буквами обозначаются энергетические подуровни и электроны, находящиеся на этих подуровнях:

| | |
|----------------------|-------------------|
| $l = 0$ s-подуровень | s-электроны (2); |
| $l = 1$ p-подуровень | p-электроны (6); |
| $l = 2$ d-подуровень | d-электроны (10); |
| $l = 3$ f-подуровень | f-электроны (14). |

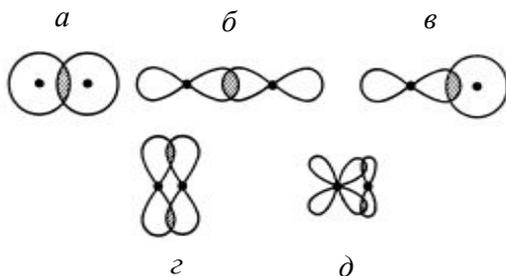


Рис. 2. Виды химических двухэлектронных связей, которые образованы:
 а – двумя s-электронами; б – двумя p-электронами;
 в – s- и p-электронами; г – двумя p-электронами;
 д – p- и d-электронами; а, б, в – σ -связь; г, д – π -связь.

Следовательно, заполнение электронами энергетических подуровней атомов элементов в периодической системе Д.И. Менделеева происходит в следующем порядке:

| | |
|-------------|-------------------------------|
| I период: | $1s^2$; |
| II период: | $2s^2 2p^6$; |
| III период: | $3s^2 3p^6$; |
| IV период: | $4s^2 3d^{10} 4p^6$; |
| V период: | $5s^2 4d^{10} 5p^6$; |
| VI период: | $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$; |
| VII период: | $7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^6$. |

Из-за нарушения последовательности заполнения электронами в соответствии с численным значением n и l элементы, заполняющие d-подуровень, называют переходными элементами. В химии комплексных соединений эти элементы имеют особое значение, ибо все они, как правило, являются хорошими комплексообразователями. Лантаниды и актиниды заполняют 4f- и 5f-подуровни, которые также проявляют способность к комплексообразованию с органическими лигандами.

1.4 Теория валентных связей

Теория валентных связей явилась первой квантово-механической теорией, позволившей исследовать химические связи в комплексных соединениях. Она была создана в тридцатые годы американским химиком Полингом. Ему принадлежат большие заслуги и в развитии этой теории, поэтому ее иногда называют теорией Полинга.

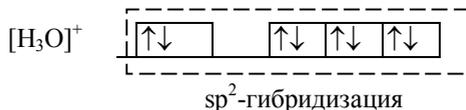
Теория валентных связей, как и все другие квантово-механические теории, является приближенной. Она основана на предположении, что химическая связь всегда является двухэлектронной связью. Это предположение распространяется и на химические связи в комплексных соединениях.

Химические связи в комплексных соединениях, как правило, образуются с участием электронов различных подуровней комплексообразователя. Поэтому можно предполагать, что даже в случае одинаковых лигандов связи будут иметь различную прочность. Например, связь, образованная s-электроном, имеющим сферическую симметрию, не будет одинакова со связью, образованной p-электроном, имеющим совершенно другое распределение плотности электронного облака. Однако, это противоречит экспериментальным данным, показывающим, что в случае одинаковых лигандов все связи между ними и комплексообразователем являются одинаковыми. Для объяснения этого противоречия теория валентных связей вводит понятие о гибридизации связей. Согласно идее о гибридизации, орбитали комплексообразователя, участвующие в образовании двухэлектронных связей с лигандами, должны претерпевать определенные изменения. До координации лигандов распределение электронной плотности в атоме на орбиталях определяется тем, что они принадлежат к системе с одним атомным ядром. После координации орбитали, осуществляющие химические связи, принадлежат к системе с несколькими атомными ядрами. Такие изменения в системе отражаются на распределении электронной плотности орбиталей, участвующих в образовании связи. Поэтому при координации происходит гибридизация: все орбитали электронов комплексообразователя, осуществляющие химические связи, становятся совершенно одинаковыми, за исключением их направлений. Образуются гибридные орбитали, характерной особенностью которых является растянутость электронного облака в направлениях, обусловленных расположением лигандов. Точнее можно сказать, что гибридные орбитали становятся направленными к лигандам. При этом растянутая форма этих орбиталей способствует большему перекрыванию при взаимодействии с орбиталями лигандов, т.е. способствует упрочнению связей. Другими словами, гибридизация упрочняет связи в комплексных соединениях.

Например:



Химическая связь образуется за счет sp³-гибридизации.



Теория валентных связей позволяет объяснить магнитные свойства веществ. Каждый электрон, как и любой движущийся электрический заряд, обладает определенным магнитным моментом. Если электроны спарены, их магнитные моменты взаимно компенсируются и вещество является диамагнитным, т.е. не обладает магнитными свойствами. Наоборот, если в состав молекул входят неспаренные электроны, то вещество имеет магнитные свойства, т.е. оно является парамагнитным. Магнитный момент вещества, выраженный в магнетонах Бора (1 магнетон Бора – 5580 Гс·см³/моль), можно рассчитать теоретически по формуле:

$$\mu = \sqrt{n(n+2)},$$

где n – число неспаренных электронов в молекуле.

Следовательно, если известно число неспаренных электронов в молекуле комплексного соединения, то можно предвидеть, что это соединение обязательно будет парамагнитным и можно даже вычислить величину его магнитного момента. Вычисленные магнитные моменты при этом удовлетворительно совпадают с найденными экспериментальным путем.

Иногда изучение магнитных свойств комплексных соединений дает весьма ценные сведения о типе гибридизации и, следовательно, о строении этих соединений.

Теория валентных связей правильно подсказывает возможные значения координационного числа, дает ценные сведения о строении комплексных соединений, позволяет объяснить их магнитные свойства и имеет весьма наглядный характер. Согласно этой теории каждой валентности в формулах веществ соответствует двухэлектронная связь, что совпадает с обычными представлениями о строении веществ.

Однако эта теория является приближенной и имеет серьезные недостатки. Положение о том, что химические связи в комплексных соединениях являются двухэлектронными, не всегда соответствует действительности, а также не объясняет некоторые свойства комплексных соединений (оптические свойства, цвет и др.).

1.5 Теория кристаллического поля

Теория кристаллического поля основывается на предположении, что связи между комплексообразователем и лигандами являются ионными и ионно-дипольными. Поэтому можно считать, что она является дальнейшим развитием электростатической теории на квантово-механической основе. Лиганды при этом рассматриваются только как источники электростатического поля, т.е. как точечные заряды, не имеющие определенного строения. Комплексообразователь, в отличие от электростатической теории, рассматривается как квантово-механическая система, состоящая из ядра и электронов.

Все явления, сопровождающие комплексообразование, теория кристаллического поля пытается объяснить изменениями в электронных состояниях, происходящих при введении свободного иона комплексообразователя в электрическое поле лиганда. Последнее в комплексных соединениях весьма сходно с электростатическим полем, в котором находятся ионы, составляющие кристаллические решетки твердых веществ. Например, ион натрия в кристаллической решетке NaCl находится в электростатическом поле шести ионов хлора, расположенного вокруг иона натрия так, что образуется октаэдр, в пространственном центре которого находится сам ион натрия. Благодаря такому сходству метод изучения комплексных соединений получил название теории кристаллического поля.

Если в электростатическое поле лигандов попадает какой-либо комплексообразователь, то в нем происходит расщепление энергетических подуровней. Характер расщепления энергетических подуровней комплексообразователя зависит от строения комплексного иона. Например, у иона с октаэдрическим строением это расщепление имеет другой характер, нежели у иона с квадратным строением и т.д.

Если ион переходного металла попадает в электростатическое поле («кристаллическое» поле) лигандов, его d-подуровень расщепляется.

Несмотря на различное распределение плотности электронного облака по отношению к осям координат, все p - и d -электроны могут обладать одинаковой энергией E , т.е. число различных функций ψ , удовлетворяющих уравнению Шредингера при данном значении энергии E , называют степенью или кратностью вырождения.

Количественно расщепления d -подуровня описывают параметром расщепления Δ . Он представляет собой разницу в энергиях d_y и d_e -электронов. Чем сильнее

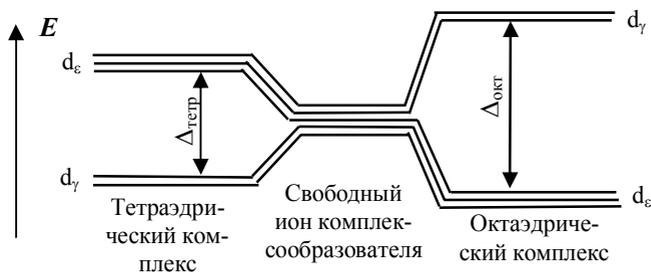


Рис. 3. Расщепление d -подуровня в тетраэдрических и в октаэдрических комплексах. $\Delta_{\text{окт}} > \Delta_{\text{тетр}}$.

«кристаллическое» поле создается 6-лигандами, тогда как в тетраэдрических комплексах – 4-лигандами.

Математически это можно выразить следующим образом:

$$\Delta_{\text{тетр.}} = \frac{4}{9} \Delta_{\text{окт.}}$$

Распределение d -электронов по ячейкам в свободном атоме или ионе определяется их взаимодействием между собой и подчиняется правилу Гунда. Это правило гласит: если в подуровне имеется больше 1 ячейки (p -, d - и f -подуровни), то сперва в каждую ячейку помещается по одному электрону и только затем образуют пары электронов.

Сближение двух атомов может вызвать возникновение химической связи между ними. При этом движение электронов в обоих атомах изменяется в сторону увеличения электронной плотности в пространстве между ними, и они становятся общими для обоих атомов. Однако по отношению к внутренним электронам эти изменения весьма незначительны по сравнению с внешними.

Расщепление подуровней под влиянием «кристаллического» поля лигандов подчиняется закономерности сохранения центра тяжести.

Однако теория кристаллического поля имеет и свои недостатки, вытекающие из основных положений этой теории.

Влияние электростатического поля лигандов, тем больше значение Δ (рис. 3).

Причиной этому является то обстоятельство, что в октаэдрических комплексах

плексах

1.6 Теория молекулярных орбиталей

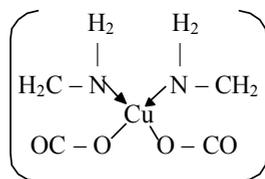
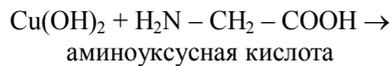
Теория молекулярных орбиталей применяется для изучения не только комплексных, но и других соединений. Теория молекулярных орбиталей основывается на признании той неоспоримой истины, что в молекулах движение электронов не может быть описано атомными орбиталями. При образовании химической связи орбитали электронов обоих атомов в большей или в меньшей мере изменяются. По отношению к внутренним электронам эти изменения являются незначительными. Поэтому можно принять, что в молекулах движение внутренних электронов будет описываться атомными орбиталями, как и в свободных атомах. Внешние электроны, которые непосредственно участвуют в образовании химической связи, в молекулах могут быть описаны совершенно новыми орбиталями, простирающимися по всему объему молекулы и поэтому называются молекулярными орбиталями. Таким образом, молекулярные орбитали охватывают ядра всех атомов, входящих в состав молекулы или электроны, непосредственно участвующие в образовании химической связи, могут находиться во всех точках объема молекулы. Конечно, в некоторых точках вероятность нахождения этих электронов будет больше, а в других меньше. Какие молекулярные орбитали имеются в данном соединении, каково распределение электронной плотности (вероятность нахождения электрона) этих орбиталей и какова энергия электрона на этих орбиталях – вот круг вопросов, с которыми мы сталкиваемся при ознакомлении с основами молекулярных орбиталей.

Ответ на эти вопросы получают с помощью математического аппарата, применяемого в квантовой механике.

Итак, рассмотренные приближенные квантово-механические теории имеют серьезные недостатки. Теория валентных связей не может объяснить оптические свойства комплексных соединений и по сути дела применима только в случае ковалентных комплексов. Теория кристаллического поля применима только в случае ионных комплексов. Теорию молекулярных орбиталей следует признать наиболее перспективной из всех теорий образования комплексных соединений.

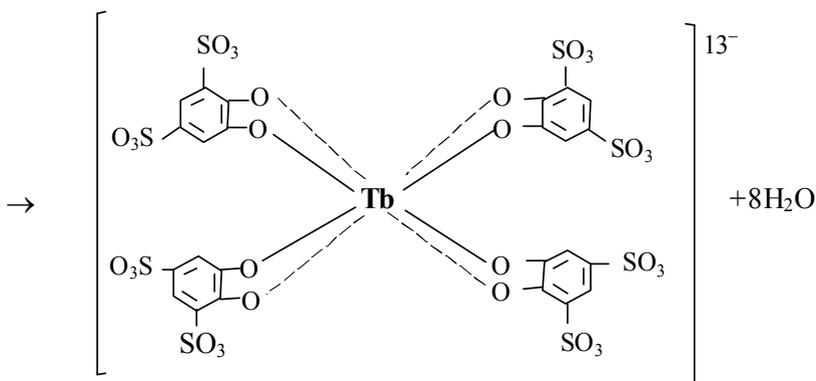
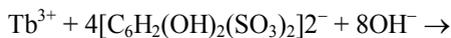
В аналитической химии находят применение комплексные соединения с органическими реагентами. Их чаще называют хелатами (клешневидными соединениями) или внутрикомплексными соединениями (циклическими комплексными соединениями).

Хелатами называются комплексные соединения, в состав которых входят циклические группировки, включающие комплексообразователь. Устойчивость хелатов зависит от величины циклов и от строения лигандов.



Внутрикомплексными соединениями называются такие хелаты, в которых один и тот же лиганд связан с комплексообразователем как обычной, так и координационной связями.

Например, комплексное соединение тербия с 1,2-диоксibenзол-3,5-дисульфокислотой:



2 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

Монохроматический поток лучистой энергии, падая на объект (кювету), содержащий определяемый компонент в виде истинного молекулярного раствора, частично поглощается, отражается и проходит через слой раствора (рис. 4).

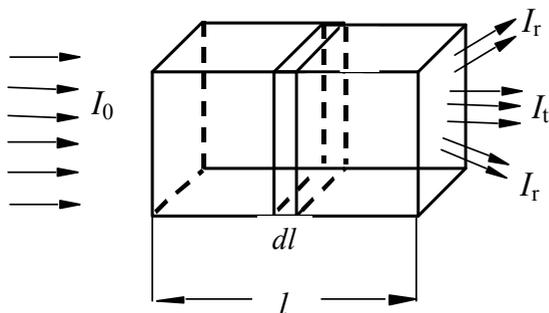


Рис. 4. Изменение интенсивности потока лучистой энергии при прохождении через исследуемый раствор

$$I_0 = I_e + I_a + I_r,$$

где I_0 – интенсивность падающего монохроматического излучения; I_e – интенсивность монохроматического излучения, прошедшего через раствор; I_a – интенсивность поглощенного раствором монохроматического излучения; I_r –

интенсивность монохроматического излучения, отраженного стенками и растворителем; l – толщина слоя исследуемого раствора.

Так как интенсивность потока лучистой энергии, прошедшего через исследуемый раствор, всегда измеряют относительно раствора сравнения или «нулевого» раствора, при приготовлении и исследовании которого используется растворитель и кюветы, аналогичные применяемым для приготовления и исследования испытуемого раствора, поэтому величина I_r может быть в целом исключена, т.е.

$$I_0 = I_e + I_a.$$

Зависимость между ослаблением интенсивности потока лучистой энергии и толщиной исследуемого раствора выражается первым законом поглощения (законом Бугера и Ламберта): относительное количество поглощенного пропускающей средой излучения не зависит от интенсивности падающего излучения.

Каждый слой равной толщины поглощает равную долю падающего потока монохроматического излучения.

Если на слой вещества (раствора) толщиной l , состоящих из бесконечно тонких слоев dl , падает поток монохроматической лучистой энергии с длиной волны λ , то при прохождении его через поглощающий слой dl интен-

сивность потока лучистой энергии уменьшается в результате поглощения на величину dI , т.е.

$$-\frac{dI}{dl} = \alpha I \quad (1)$$

или

$$\frac{dI}{I} = -\alpha dl, \quad (2)$$

где α – коэффициент поглощения среды.

Интегрируя уравнение (2) от I_0 до I_e по всей толщине слоя, получают

$$\int_{I_0}^{I_e} \frac{dI}{I} = -\alpha \int_0^l dl \quad (3)$$

$$\ln I_e - \ln I_0 = -\alpha l. \quad (4)$$

Уравнение (4) в экспоненциальной форме

$$I_e = I_0 e^{-\alpha l} \quad (5)$$

Переходя к десятичным логарифмам

$$I_e = I_0 \cdot 10^{-kl}. \quad (6)$$

$\alpha = 2,3025 k$; $k = 0,4303 \alpha$.

k – коэффициент поглощения – величина, обратная толщине слоя, которая необходима для ослабления в 10 раз интенсивности первоначального падающего излучения.

Если $k = 1/e$, то $I_e/I_0 = 1/10$.

Второй закон поглощения лучистой энергии установлен Бером и выражает связь между интенсивностью монохроматического потока и концентрацией вещества в поглощающем растворе:

Поглощение потока электромагнитного излучения прямо пропорционально числу частиц поглощающего вещества, через которое проходит поток этого излучения.

Следовательно,

$$k = \varepsilon C,$$

где ε – коэффициент пропорциональности (молярный коэффициент поглощения);

C – концентрация поглощающего вещества.

Объединенный закон Бугера-Ламберта-Бера выражается уравнением:

$$I_e = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon Cl} \quad (7)$$

или

$$\lg \frac{I_0}{I_e} = \varepsilon Cl. \quad (8)$$

Величину $\lg \frac{I_0}{I_e}$ называют оптической плотностью поглощающего вещества и обозначают буквой A :

$$A = \lg \frac{I_0}{I_e} = \varepsilon Cl. \quad (9)$$

Оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации поглощающего (исследуемого) вещества:

$$A = \varepsilon Cl. \quad (10)$$

Отсюда

$$\varepsilon = \frac{A}{Cl}, \quad (11)$$

при $C = 1$ моль/л, $l = 1$ см, $\varepsilon = A$.

Значение молярного коэффициента поглощения ε характеризует два существенно важных свойства поглощающей системы:

1. Постоянство значения ε говорит о соблюдении объединенного закона светопоглощения в определенном интервале концентрации.

2. Значение молярного коэффициента поглощения ε удобно использовать для сравнительной оценки чувствительности фотометрических реакций.

Отношение интенсивности монохроматического потока излучения, прошедшего через раствор, к интенсивности первоначального потока излучения называется прозрачностью, или пропусканием раствора и обозначается буквой T :

$$T = \frac{I_e}{I_0} = 10^{-\varepsilon Cl}. \quad (12)$$

Оптическая плотность A и пропускание (прозрачность) T связаны уравнением

$$A = -\lg T \quad (13)$$

или

$$T = 10^{-A} = e^{-2,3A}. \quad (14)$$

Обычно T выражают в процентах, тогда

$$A = \lg \frac{1}{T} \cdot 100 = 2 - \lg T. \quad (15)$$

Величины A и T зависят от длины волны и концентрации вещества в растворе (рис. 5, 6).

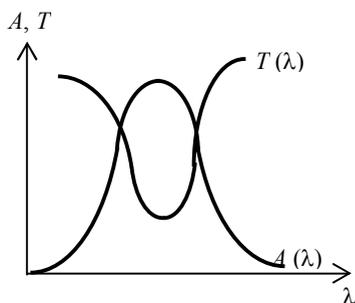


Рис. 5. Зависимость светопоглощения A и T от длины волны λ .

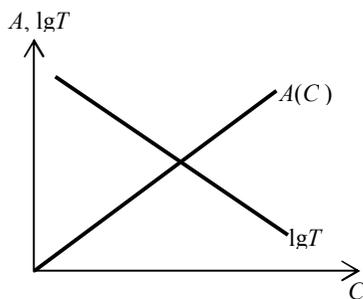


Рис. 6. Зависимость оптической плотности A и логарифма пропускания $\lg T$ от концентрации вещества в растворе

При подчинении растворов закону светопоглощения наблюдается прямолинейная зависимость оптической плотности A и T от концентрации вещества C в растворе при постоянном значении толщины поглощающего слоя l и молярного коэффициента поглощения ϵ . В области прямолинейной зависимости A и T от концентрации вещества максимум или минимум поглощения лучистой энергии в растворах с различной концентрацией наблюдается при одной и той же длине волны (рис. 7, 8).

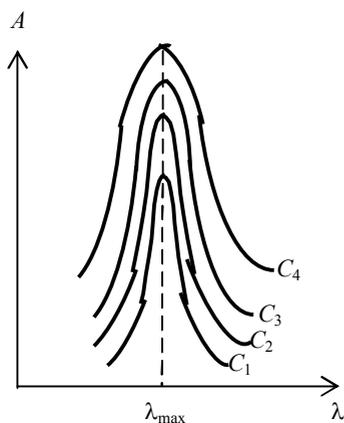


Рис. 7. Зависимость A от λ для раствора одного и того же соединения различной концентрации ($C_1 < C_2 < C_3 < C_4$) при условии прямолинейной зависимости A от C в интервале $C_1 - C_4$

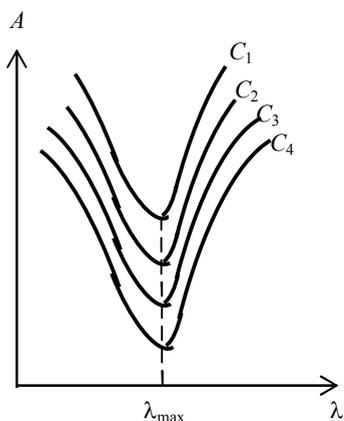


Рис. 8. Зависимость T от λ для раствора одного и того же соединения различной концентрации ($C_1 < C_2 < C_3 < C_4$) при условии прямолинейной зависимости T от C в интервале $C_1 - C_4$

Отклонения от линейной зависимости оптической плотности A от концентрации объясняются, с одной стороны, недостаточной монохроматичностью потока электромагнитного излучения, с другой – изменением состояния исследуемого вещества в растворе. Изменение состояния исследуемого вещества в растворе может быть вызвано следующими факторами:

1. Влияние посторонних электролитов может вызвать деформацию молекул или заряженных частиц поглощающего вещества, что приводит к изменению спектра поглощения этого вещества. Например, изменение ионной силы раствора изменяет характер спектра комплексного соединения титана с хромотроповой кислотой.

2. С изменением концентрации растворов меняется сила взаимодействия частиц в них и может наблюдаться полимеризация или деполимеризация, при которых наблюдается поглощение различных участков спектра.

3. С изменением концентрации меняется степень сольватации, которая вызывает изменение в спектре поглощения.

4. Изменение концентрации водородных ионов в растворе определяемого вещества приводит к изменению величины поглощения.

5. С изменением степени диссоциации вещества в растворе при разбавлении изменяется поглощательная способность исследуемого вещества.

Таким образом, при использовании фотометрических реакций большое значение имеют выбор реагента и способы приготовления анализируемых растворов.

3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОМЕТРИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ НА РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ С ОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ

3.1. Поиск фотометрической реакции

Перспективным для обнаружения и определения ионов редких элементов являются растворы окрашенных их комплексов с органическими реагентами.

Успешное решение химико-аналитических задач возможно при достаточно полной информации об оптимальных условиях образования окрашенных комплексов.

Каждый студент получает индивидуальную тему НИР «Аналитическая химия металла», по которой проводится обзор литературы по органическим реагентам, с которыми данный металл образует окрашенные соединения. Затем приступает к процессу поиска новых цветных комплексных соединений с органическими реагентами. Предварительно студент может воспроизвести ряд описанных комплексов для изучения характера действия ионов своего металла.

Задача № 1. Поиск фотометрической реакции

Реактивы и аппаратура

1. Стандартный 0,1 М раствор изучаемого элемента готовят в объеме 100-250 мл по справочной литературе.
2. Набор различных органических реагентов.
3. Раствор HCl 1:1 готовят смешиванием одного объема концентрированной соляной кислоты с таким же объемом дистиллированной воды.
4. Раствор NH₄OH 1:1 готовят смешиванием одного объема концентрированного раствора аммиака с таким же раствором дистиллированной воды.
5. Этиловый спирт.
6. Пробирки 10-20 штук.
7. Подставка под пробирки.
8. Капельницы 4 шт., в которых помещают растворы 0,1 М Me, HCl 1:1, NH₄OH 1:1 и этиловый спирт.
9. Промывалка с дистиллированной водой.
10. Универсальная индикаторная бумага.
11. Сушильный шкаф с температурой 100-125 °С.
12. Шпатель стеклянный или металлический.
13. Карандаш по стеклу.
14. Весы аналитические.

Ход поиска

В данной работе ставится задача поиска новой фотометрической реакции на изучаемый металл, которая в дальнейшем представляла бы определенный интерес в анализе. Поиск проводят визуально. Для этого берут органический реагент, отбирают несколько кристалликов шпателем в сухую пробирку, добавляют воды и растворяют. Если реагент в воде не растворяется, то

добавляют этиловый спирт из капельницы по каплям. Если органический реагент не растворяется в смеси воды и спирта, то отбирают новую порцию его в сухую пробирку и растворяют в этиловом спирте. В процессе растворения органического реагента нужно иметь в виду, что если брать его большие количества, то добавляемый объем растворителя (воды или спирта) может оказаться недостаточным для его полного растворения, поэтому начинать нужно растворять с одного-двух кристалликов, а затем постепенно увеличивать его количество, обращая внимание на окраску. Сильно интенсивно окрашенный раствор органического реагента не следует готовить. Для исследования готовят 3-5 мл раствора органического реагента.

Берут три пробирки, нумеруют их карандашом по стеклу 1, 2, 3. В первую пробирку вносят 2-3 капли 0,1 м раствора Me, во вторую – приблизительно такой же объем раствора реагента, в третью пробирку – 2-3 капли раствора 0,1 м Me и реагента. Во всех опытах необходимо пользоваться сухими пробирками. Содержимое в пробирках разбавляют водой до объема 5-10 мл, кислотность растворов каждой пробирки проверяют универсальной индикаторной бумагой. Визуально на проходящем свете рассматривают окраску растворов, обращая особое внимание на различие тональности окраски реагента и металла с реагентом. Здесь могут быть следующие случаи:

1. Растворы реагента и смеси Me с R имеют одинаковую кислотность, pH. В этом случае, если наблюдается различие в окрасках этих растворов, то можно делать вывод об образовании комплексов Me с R. Далее необходимо наблюдать изменение окраски при других значениях pH, создавая его с помощью разбавленных растворов HCl (1:1) и NH₄OH (1:1). Например, если растворы R и смеси Me с R имеют кислотность в нейтральной области, то исследование нужно проводить в щелочной и кислой областях, сдвигая кислотность в ту или иную область с помощью растворов соляной кислоты и аммиака.

2. Растворы R и смеси Me с R имеют разные значения pH. Такое наблюдается часто, так как многие ионы металлов существуют в кислых или щелочных растворах. Здесь нужно всегда учитывать как готовят стандартный раствор металла и значение его pH. Растворы органических реагентов чаще находятся в слабощелочной или слабокислой средах. При добавлении к кислому раствору ионов металла раствора реагента pH раствора смеси сдвигается в кислую область. Делать какие-то выводы о комплексообразовании при различии кислотности растворов R и Me с R нельзя, так как такие выводы могут быть ошибочными. Многие органические реагенты в различных кислотных средах имеют различную окраску. Необходимо просмотреть изменение окраски при изменении кислотности самого раствора реагента.

При проведении поиска фотометрической реакции pH раствора реагента и раствора смеси Me с R должен быть одинаковым.

Если установлено существование фотометрической реакции на данный элемент с выбранным реагентом, то ее необходимо воспроизвести неоднократно.

Так проводят исследование на поиск фотометрической реакции ионов изучаемого элемента с набором органических реагентов. Весь ход выполне-

ния и свои наблюдения записывают в своих лабораторных журналах в виде таблицы. Пользоваться черновиками недопустимо.

Например, в табл. 1 представлены результаты поиска фотометрической реакции вольфрама.

Таблица 1

Поиск фотометрической реакции на вольфрам с органическими реагентами

| № | Реагент | Растворитель реагента | рН среды | Наблюдения | |
|---|------------------------------|-----------------------|----------|------------|----------------|
| | | | | R | W+R |
| 1 | 4-диэтил-амино-азобензол | спирт | 10 | Оранжевый | Желтый осадок |
| | | | 1 | Оранжевый | Красный осадок |
| | | | 5 | -"- | -"- |
| 2 | Стильбнафтозо | вода | 10 | Сиреневый | Сиреневый |
| | | | 1 | Синий | Синий |
| | | | 5 | Синий | Синий |
| 3 | Феназо | вода | 10 | Красный | Красный |
| | | | 1 | Коричневый | Коричневый |
| | | | 5 | Красный | Красный |
| 4 | Эритрозин | вода | 10 | Красный | Красный |
| | | | 1 | -"- | -"- |
| | | | 5 | -"- | -"- |
| 5 | Крезоловый красный | вода | 10 | Малиновый | Малиновый |
| | | | 5 | Желтый | Желтый |
| | | | 1 | Красный | Красный |
| 6 | Пара-аминофенол серноокислый | вода | 10 | Бесцветный | Фиолетовый |
| | | | 5 | Оранжевый | Оранжевый |
| | | | 1 | Коричневый | Светло-красный |

Как видно из таблицы 1, из вышеуказанных органических реагентов наибольший интерес представляет пара-амино-фенол серноокислый, который, по-видимому, вступает в реакцию комплексообразования с вольфрамат-ионами.

3.2 Исследования фотометрической реакции

Для разработки фотометрического метода определения металла необходимо предварительно исследовать установленную фотометрическую реакцию на ионы металла с органическим реагентом. Исследование оптических свойств комплексов металла с органическим реагентом и подбор оптимальных условий комплексообразования является очень важным этапом.

Изучая поглощательную способность растворов реагента, ионов металла и комплекса, выясняют зависимость оптической плотности от длины волны в интервале 220-800 нм и устанавливают максимумы длин волн, при которых поглощают эти растворы. Интерес представляет вопрос о том, как поглощают растворы металла и реагента в области максимального поглоще-

ния комплекса. Если раствор реагента минимально поглощает или почти не поглощает в области максимального поглощения раствора комплекса Me с R , то мы имеем идеальный случай. Чаще растворы реагента достаточно поглощают в области максимального поглощения раствора комплекса. В этом случае дальнейшие измерения оптической плотности раствора комплекса нужно проводить по отношению раствора реагента. Выбор оптимальной длины волны здесь может быть и не при максимальном поглощении раствора комплекса, как показано ниже. При подборе оптимальных условий проведения фотометрической реакции изучают влияние различных факторов на интенсивность поглощения растворов комплекса – рН среды, концентрация реагента, время стояния растворов и т. д.

Исследование рН и влияние среды раствора комплекса на их поглощающую способность является важным фактором. Как показывает практика, комплексы существуют в определенном интервале рН, т.е. их растворы максимально поглощают. Часто этот интервал бывает узким. Здесь нужно иметь в виду два случая:

1. Растворы реагента минимально поглощают при максимальном поглощении растворов комплекса.

2. Растворы реагента достаточно поглощают при максимальном поглощении раствора комплекса.

В первом случае исследование зависимости оптической плотности A от рН среды проводят по отношению к раствору воды (холостой).

Во втором случае нужно отдельно проводить исследование растворов реагента и растворов комплекса по отношению воды, а затем сравнить эти две кривые для выбора оптимальных условий. Иногда оптимальное значение рН, которое выбирают для дальнейших исследований, может не совпадать с максимальным поглощением. После установления оптимального значения рН подбирают буфер, причем состав буферного раствора не должен каким-либо образом влиять на комплексообразование. Также подбирают количество буферного раствора, которое необходимо добавить для создания оптимального значения рН растворов комплекса.

Исследование зависимости оптической плотности A растворов комплекса от концентрации реагента проводят как описано в задаче № 4. Здесь также нужно учитывать оптические свойства растворов реагента и комплекса. Если растворы реагента достаточно поглощают в области оптимального значения λ_{\max} растворов комплекса, то измерение оптического значения A растворов комплекса нужно проводить против раствора реагента с такой же концентрацией.

Изучение влияние времени стояния растворов комплекса показывает, через какое время после сливания всех реактивов образуются комплексы.

В дальнейшей работе всегда нужно выдерживать это оптимальное время для образования комплексов.

Реактивы и аппаратура

Стандартный раствор 0,1 М раствора металла. (В лабораторном журнале пишется полностью методика приготовления 0,001-0,1 М раствора металла и методика разбавления его для приготовления растворов Me с меньшей концентрацией).

1. Раствор 0,001-0,1 М выбранного реагента готовят с использованием литературных данных по приготовлению его растворов из полученного опыта в задаче № 1. В зависимости от класса органических соединений и их растворимости рабочие растворы готовят от 0,001 до 0,1 М. Например, органические реагенты из класса триоксифлуоронов нужно готовить не более 0,01 М, и многие органические красители вследствие их интенсивной окраски следует готовить только 0,001 М.

1) Растворы металла и реагента следует готовить одинаковой концентрации. Растворы реагента готовят в объеме 50-100 мл с описанием методики их разбавления.

2) Рабочие растворы металла и реагента с меньшей концентрацией готовят соответствующим разбавлением исходных стандартных растворов. Для этого берут их аликвоты, переносят в мерную колбу (например, 5 мл аликвоты в колбу на 50 мл) т.е. чаще разбавление производят в десять раз. Затем в колбе раствор доводят до объема. Здесь нужно обратить особое внимание на то, чем нужно разбавлять растворы реагента и металла – водой, водно-спиртовым раствором, спиртом, кислотой, щелочью и т.д. Методам разбавления для приготовления рабочих растворов нужно уделять особое внимание.

2. Капельница с раствором HCl 1:1.

3. Капельница с раствором NH₄OH 1:1.

4. Капельница с этиловым спиртом.

5. Пробирки чистые и сухие 10-20 шт.

6. Подставка для пробирок 1 шт.

7. Пипетки с делениями на 10 мл – 1 шт, 5 мл – 1 шт, 2 мл – 2 шт, на 1 мл – 2 шт.

8. Мерные колбы на 50 или 100 мл – 5 шт.

9. Коническая колба на 250 мл для воды.

10. Промывалка для воды.

11. Весы аналитические (Навеску можно брать с помощью часового стекла или кальки).

12. Спектрофотометры СФ-4а, СФ-26, СФ-18, СФ-46.

13. Шпатель стеклянный или металлический.

14. Универсальный иономер ЭВ-74 для измерения рН растворов или рН-метры различных марок.

15. Часовые стекла.

Задача № 2. Исследование зависимости оптической плотности растворов от длин волн

В первую пробирку налить воду, во вторую – 1 мл 0,01 – 0,1 М раствора металла, в третью – 1 мл 0,01 – 0,1 М раствора реагента, а в четвертую – 1 мл 0,01 – 0,1 М раствора металла и 1 мл 0,01 – 0,1 М раствора реагента. Во

всех 4-х пробирках довести объемы до 10 мл водой. Измерить рН растворов и приблизить кислотность раствора реагента к кислотности раствора комплекса Me с R. Содержимое первой кюветы берется за холостой раствор, против которого измеряют оптические плотности других исследуемых растворов. Первоначально проводят грубое измерение оптических плотностей через 5-10 нм. В областях максимального поглощения измерение проводят через 0,5-1,0 нм. В ходе исследования оптических свойств растворов все измерения заносят в лабораторный журнал.

Категорически запрещается пользоваться черновиками.

Полученные данные по ходу измерения заносятся в таблицу. Например, в табл. 2 представлены результаты исследования оптических свойств комплексов сурьмы с салицилфлуороном.

С использованием полученных данных строят график зависимости оптической плотности растворов от длин волн в интервале 220-800 нм (рис. 9).

В ходе исследования зависимости оптической плотности от длин волн иногда возникает необходимость проводить корректировку по концентрации исследуемых растворов реагента и комплекса. Если в полосах максимального поглощения растворов реагента и комплекса, особенно комплекса, наблюдается значение оптических плотностей больше 0,8-1,0 или меньше 0,4, то необходимо брать для исследования концентрации растворов металла, реагента и комплекса меньше или больше так, чтобы значение A в области максимума поглощения находилось от 0,4 до 0,8-1,0, так как в этом диапазоне оптических плотностей ошибка измерения минимальна.

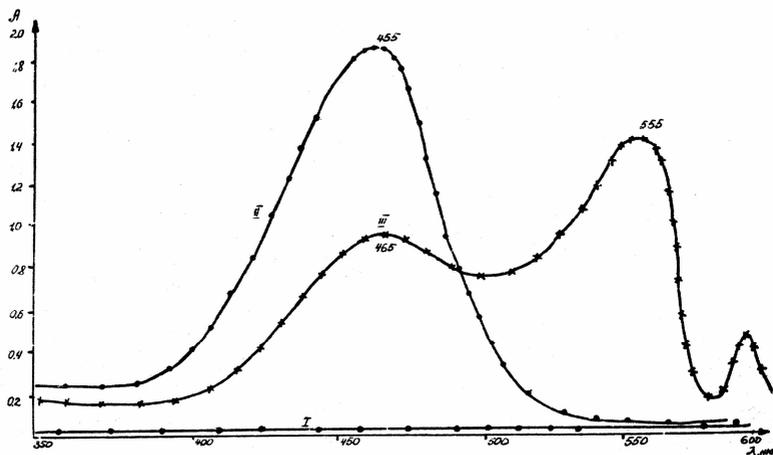


Рис. 9. Зависимость оптической плотности растворов Sb (I), СФ (II) и комплекса (III) от длин волн $[Sb] = [СФ] = 1 \text{ мл } 10^{-3} \text{ м, } V = 10 \text{ мл}$

Таблица 2

Изучение оптических свойств растворов Sb, СФ и комплекса
Sb с СФ ($[Sb] = [СФ] = 1 \text{ мл } 10^{-3} \text{ М}$, $V = 10 \text{ мл}$)

| Длины волн, нм | A Sb раствора | A СФ раствора | A раствора комплекса Sb с СФ III. |
|-------------------|------------------|------------------|--------------------------------------|
| 340 | 0 | 0 | 0 |
| 350 | 0 | 0,038 | 0,025 |
| 360 | 0 | 0,038 | 0,025 |
| 370 | 0 | 0,038 | 0,025 |
| 380 | 0 | 0,039 | 0,025 |
| 390 | 0 | 0,04 | 0,026 |
| 400 | 0 | 0,06 | 0,028 |
| 410 | 0 | 0,082 | 0,030 |
| 420 | 0 | 0,4 | 0,054 |
| 430 | 0 | 0,8 | 0,08 |
| 440 | 0 | 1,4 | 0,12 |
| 450 | 0 | 1,88 | 0,39 |
| 455 | 0 | 1,9 | 0,4 |
| 460 | 0 | 1,88 | 0,4 |
| 470 | 0 | 1,6 | 0,39 |
| 480 | 0 | 1,0 | 0,25 |
| 490 | 0 | 0,25 | 0,15 |
| 500 | 0 | 0,07 | 0,12 |
| 510 | 0 | 0,038 | 0,18 |
| 520 | 0 | 0,038 | 0,2 |
| 530 | 0 | 0,025 | 0,4 |
| 540 | 0 | 0,02 | 0,7 |
| 550 | 0 | 0,018 | 1,2 |
| 560 | 0 | 0,015 | 1,0 |
| 570 | 0 | 0,010 | 0,8 |
| 580 | 0 | 0,008 | 0,04 |
| 590 | 0 | 0,008 | 0,038 |
| 600 | 0 | 0,008 | 0,039 |

Как видно из рис. 9, полоса максимального поглощения растворов салицилфлуорона и комплекса сурьмы с салицилфлуороном наблюдается в области 400-600 нм.

В полосе поглощения растворов салицилфлуорона наблюдается максимум при длине волны $\lambda = 455 \text{ нм}$. В полосе поглощения раствора комплек-

са Sb с СФ наблюдается три максимума с длинами волн $\lambda = 465$ нм, 555 нм и 595 нм с максимальным поглощением при длине волны $\lambda = 555$ нм, причем при длине волны $\lambda = 555$ нм раствор металла не поглощает, а растворы реагента поглощают минимально. Кроме того, контрастность реакции, определяемая выражением

$$\Delta\lambda = \lambda_{\max}^{\text{MeR}} - \lambda_{\max}^{\text{HR}},$$

является значительной и равна $555 \text{ нм} - 455 \text{ нм} = 100 \text{ нм}$.

В практике встречаются более сложные спектры поглощения растворов реагента и комплекса. Далее рассмотрим некоторые из них.

1. На рис. 10 приведены спектры поглощения растворов олова, фенилфлуорона (ФФ) и комплекса Sn с ФФ.

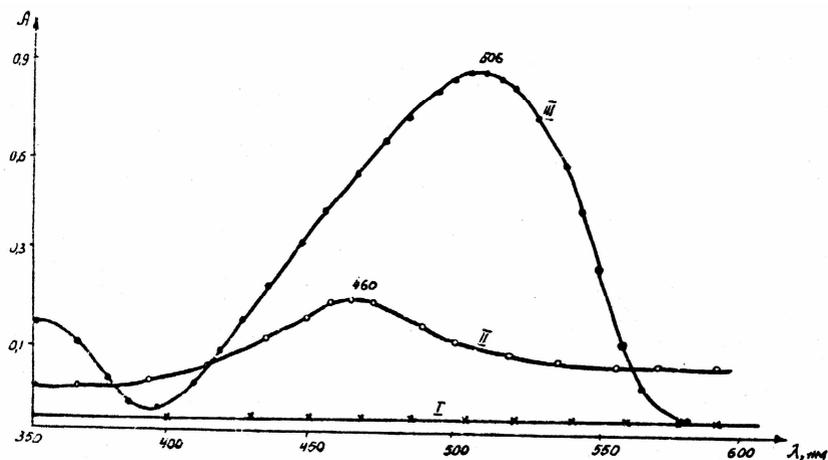


Рис. 10. Спектры поглощения растворов Sn(I), ФФ (II) и комплекса Sn с ФФ (III).
 $[\text{Sn}] = [\text{ФФ}] = 1 \text{ мл}10^{-4}$, $V = 10 \text{ мл}$

Как видно из рис. 10, в области 400-550 нм наблюдается поглощение растворов реагента и комплекса. Раствор олова в этом интервале длин волн не поглощает. В полосах поглощения растворов реагента и комплекса наблюдается по одному максимуму при 460 нм и 556 нм соответственно. Однако, как видно из рис. 10, в области максимального поглощения комплекса наблюдается значительное поглощение самого реагента. Поэтому дальнейшие исследования необходимо проводить, измеряя оптические плотности растворов комплекса относительно растворов реагента.

2. На рис. 11 представлены спектры поглощения растворов олова, п-диметиламинофенилфлуорона (п-ДАФФ) и комплекса Sn с п-ДАФФ.

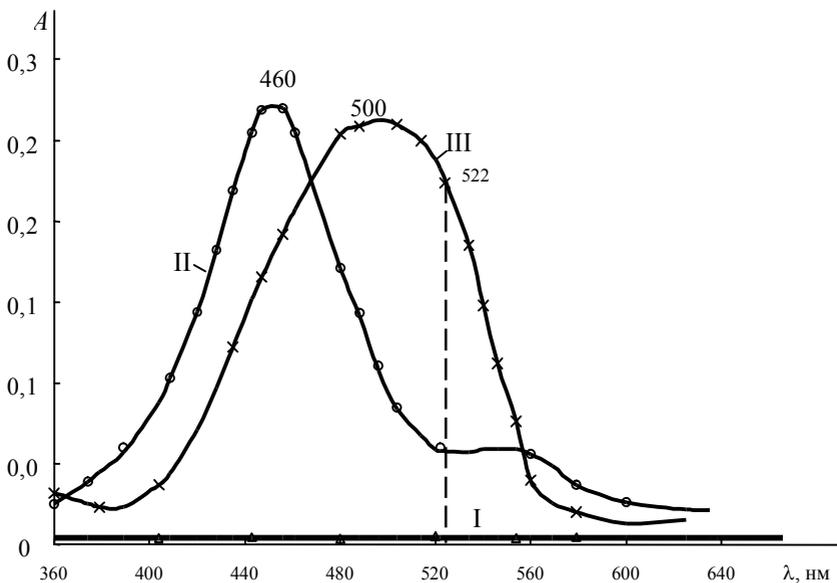


Рис. 11. Спектры поглощения растворов Sn (I), п-ДАФФ (II), комплекса Sn с п-ДАФФ (III). $[Sn] = [п-ДАФФ] = 1 \text{ мл } 10^{-4} \text{ М}$; $V = 10 \text{ мл}$

Как видно из рис. 11, растворы реагента комплекса максимально поглощают в области 400-560 нм с максимумами при длинах волн 460 и 500 нм соответственно. Как видно из рисунка, при максимальном поглощении комплекса $\lambda = 500 \text{ нм}$ наблюдается большое поглощение растворов реагента. В этих случаях для выбора оптимального значения длины волны для растворов комплекса можно поступать двояко. Во-первых, можно снять спектр поглощения раствора комплекса в интервале 400-560 нм относительно раствора реагента. Во-вторых, можно выбрать оптимальное значение длины волны, при котором наблюдается максимальное различие в поглощении комплекса и реагента. В данном примере оптимальное значение длины волны $\lambda = 522 \text{ нм}$ взято по максимальному различию оптических плотностей растворов комплекса Sn с п-ДАФФ и п-ДАФФ.

3. На рис. 12 представлены спектры поглощения растворов железа (I), о-фенантролина (о-ФЕН), комплекса Fe с о-ФЕН.

На рисунке спектры Fe (I), о-ФЕН (II), комплекса Fe с о-ФЕН (III) сняты относительно воды.

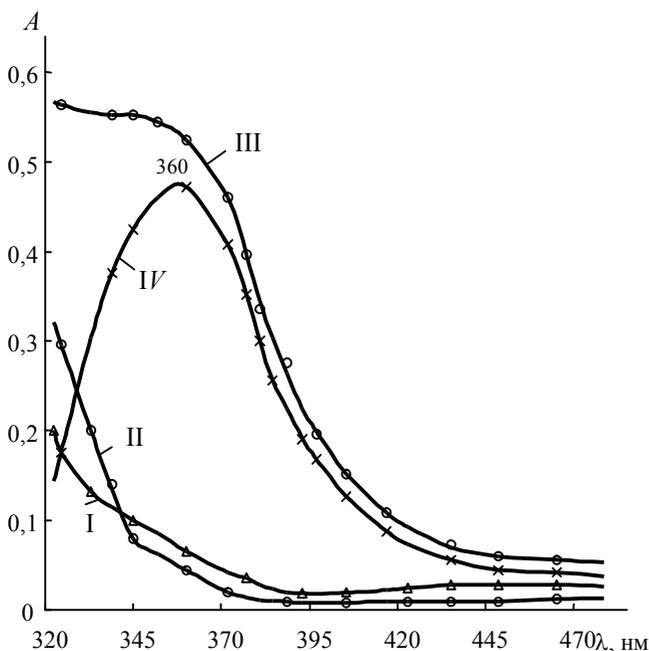


Рис.12. Спектры поглощения растворов Fe (I), о-ФЕН (II), комплекса Fe с о-ФЕН (III) и комплекса относительно о-ФЕН (IV): $[Fe] = [o\text{-ФЕН}] = 2 \text{ мл } 10^{-3} \text{ M}$; $V = 10 \text{ мл}$

Как видно из рис. 12, исследуемые растворы поглощают в области 320–400 нм. Однако на кривых поглощения отсутствуют четко выраженные максимумы. Поэтому для выбора оптимального значения длины волны растворы комплекса исследованы в интервале 320–400 нм относительно раствора реагента (кривая IV).

По полученным данным оптимальным значением длины волны для дальнейшего исследования комплексов является $\lambda = 360 \text{ нм}$.

Задача № 3. Исследование зависимости оптической плотности от pH растворов

При оптимальных условиях проведения фотометрической реакции происходит наиболее полное связывание определяемого элемента в комплексе. Поскольку большинство органических реагентов обладают кислотно-основными свойствами, то одним из важных условий полного перевода ионов металла в комплекс является значение pH раствора. Кислотность среды оказывает влияние на интенсивность окраски комплекса, его состав и прочность. Поэтому для выявления оптимальной области pH комплексообразования Me с R необходимо исследовать зависимость A растворов комплекса и реагента от их pH в интервале 1,0–11,0. Берут 10–15 сухих чистых пробирок. В каждую пробирку наливают растворы Me : R = 1:1. Например, 1 мл 0,1 М раствора металла и 1 мл 0,01 М раствора реагента. Объемы содержащихся растворов в пробирках доводят до 10 мл и перемешивают. Берут одну пробирку с раствором комплекса, измеряют pH на иономере ЭВ-74 и на пробирке ка-

рандашом по стеклу записывают это значение рН. Далее в каждой пробирке, добавляя по каплям разбавленные растворы HCl и NH₄OH из капельниц, создают различные значения рН растворов. Таким образом готовим серию растворов с различными значениями рН в интервале рН 1,0-11,0. Измеряют их значения *A* через 10-15 минут при выбранной в задаче № 2 длине волны. Полученные данные заносят в таблицу и строят график.

Ниже рассмотрены возможные случаи зависимости оптической плотности *A* от рН растворов комплекса и реагента:

1. Растворы комплекса при оптимальной длине волны поглощают, а растворы реагента не поглощают.

Данные по изучению зависимости *A* от рН растворов комплекса молибдена с п-диметиламинофенилфлуороном представлены в таблице 3 и на рис. 13.

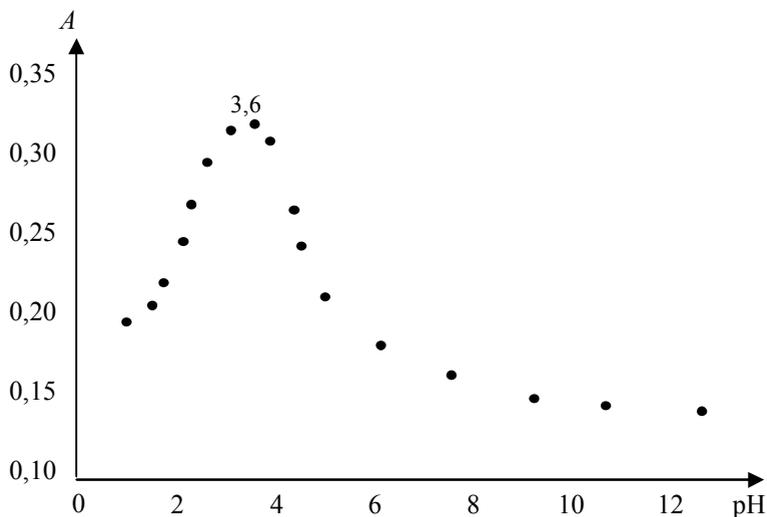


Рис. 13. Зависимость *A* от рН растворов комплекса Мо с п-ДАФФ.
 $[Mo] = [п-ДАФФ] = 1 \text{ мл } 10^{-4} \text{ М}; V = 10 \text{ мл}; \lambda = 585 \text{ нм}$

В области максимального поглощения проводят дополнительно тщательное исследование зависимости *A* от рН с интервалом рН 0,1-0,3. Определяют область рН, в которой происходит комплексообразование, по максимальным поглощениям растворов.

Как видно из рис. 13, растворы комплекса максимально поглощают в интервале рН 3,0-4,0. За оптимальное значение рН берут рН 3,6, которое находится в интервале рН 3,0-4,0, т.е. небольшие колебания значения рН_{max} не вызывают изменений значений *A*. Интервалы рН могут колебаться от нескольких целых значений до долей.

Таблица 3

Зависимость A от рН растворов комплекса Мо с п-ДАФФ

| №№ | Реактивы и их конц. | Ед. изм. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|--------------------------------------|------------------------|-------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|----|
| 1 | Мо 10^{-4} М | мл | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 2 | п-ДАФФ 10^{-4} М | мл | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 3 | рН | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| $V = 10$ мл; $\lambda = 585$ нм ; | | | A | 0,22 | 0,23 | 0,28 | 0,30 | 0,24 | 0,16 | 0,12 | 0,10 | |

Так как при оптимальной длине волны поглощения растворов комплекса Мо с п-ДАФФ $\lambda = 585$ нм не поглощают растворы реагента, то для выбора оптимального значения рН достаточно исследование зависимости A от рН растворов комплекса, как в данном случае. Выбранное значение рН растворов в дальнейшей работе нужно создавать предварительно подобранным буферным раствором. Однако нередки случаи, когда компоненты буферной смеси вступают в реакцию комплексообразования с определяемым металлом. Поэтому необходимо исследовать влияние каждого компонента буфера на A растворов комплекса, а также подобрать количество буферного раствора, которое необходимо добавлять для создания оптимально установленного значения рН. Для этого готовят серию растворов комплекса, добавляют различные количества буферного раствора и измеряют рН для выявления оптимального количества буфера.

2. Растворы комплекса и реагента поглощают при оптимальной длине волны.

Данные по исследованию зависимости A от рН в случае комплексообразования фосфора с молибдатом и ванадатом аммония представлены на рис. 14. Растворы комплекса и реагента максимально поглощают в интервале рН 3,2-4,2. В случае, когда поглощают растворы комплекса и реагента при оптимально выбранной длине волны, необходимо индивидуально изучать зависимость A от рН как для растворов комплекса, так и для реагента. Затем, сравнивая значения $A_{\text{комп}}$ и A_{R} , находят максимальную разницу и ее выбирают за оптимальное значение рН. В данном примере оптимальное значение рН будет 1,76. Можно построить дифференциальную кривую зависимости ΔA от рН (рис. 15).

Как видно из рис. 15, оптимальным значениям рН является 1,76.

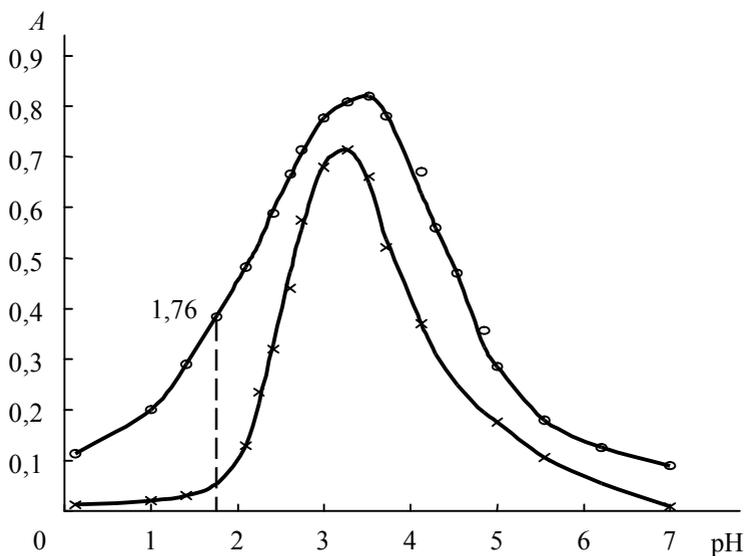


Рис. 14. Зависимость A от pH растворов комплекса P с молибдатом и ванадат аммонием. $[P] = [MoO_4^{2-}] = [VO_3^-] = 1 \text{ мл } 10^{-2} \text{ М}$. $V = 10 \text{ мл}$, $\lambda = 315 \text{ нм}$.

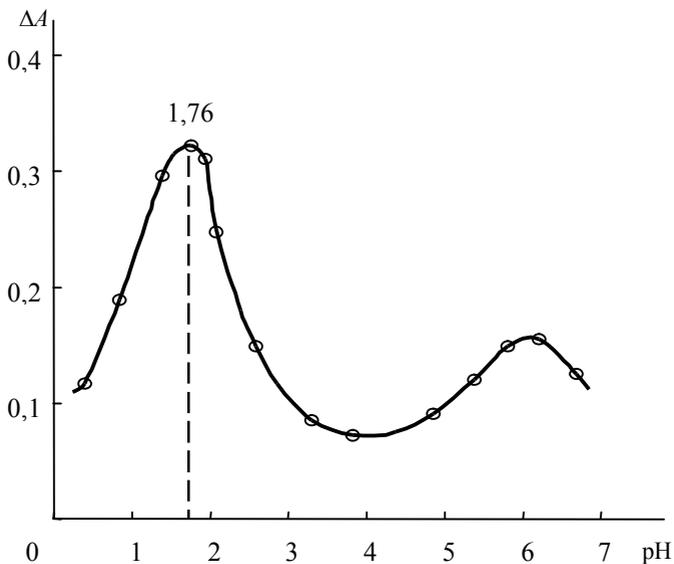


Рис. 15. Дифференциальная кривая зависимости ΔA от pH растворов комплекса P с молибдатом и ванадат аммонием. $[P] = [MoO_4^{2-}] = [VO_3^-] = 1 \text{ мл } 10^{-2} \text{ М}$

3. График зависимости A от рН растворов комплекса имеет два максимума. В этом случае тщательно нужно исследовать область максимума и минимума. Если подтверждается наличие двух максимумов поглощения растворов, то это свидетельствует о существовании двух комплексов металла с данным реагентом, различных по составу при разных значениях рН.

Необходимо исследовать каждое комплексное соединение отдельно. Для этого нужно повторить и спектры поглощения растворов с одним и с другим рН в интервале длин волн 220-800 нм и далее ведут исследования индивидуально то с одним, то с другим составом комплекса.

На рис. 16 представлен график зависимости A от рН раствора комплекса молибдена с фенилфлуороном.

Как видно из рис. 16, на графике наблюдается два максимума в области рН 2,5-4,0 и 8,5-10,0.

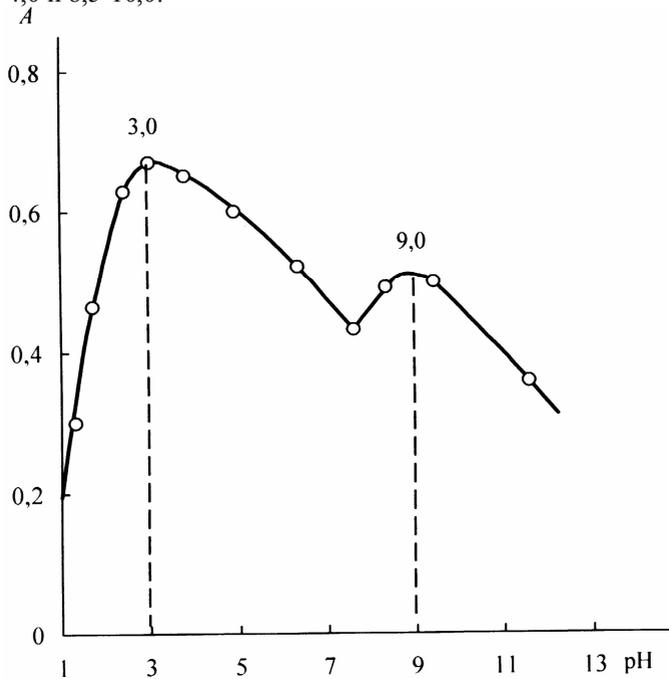


Рис. 16. Зависимость A от рН растворов Мо с ФФ.
[Мо] = [ФФ] = $2 \text{ мл } 10^{-2} \text{ М}$. $V = 10 \text{ мл}$; $\lambda = 570 \text{ нм}$

При исследовании зависимости A от рН раствора особое внимание нужно уделять необходимости постоянного объема исследуемых растворов, а также во время подбора рН раствора нужно тщательно перемешивать раствор и сделать 2-3 измерения значения рН одного и того же раствора для достижения полного равновесия системы.

Задача № 4. Исследование зависимости оптической плотности от концентрации реагента

Избыток концентрации реагента (C_R) в растворе комплекса существенно влияет на полноту связывания ионов металла в исследуемый комплекс. Поэтому в выбранных оптимальных условиях λ_{\max} , pH нужно исследовать влияние концентрации реагентов. Для этого готовят серию растворов с одинаковым содержанием определяемого иона металла, но с различным и все увеличивающимся содержанием реагента, начиная с его минимальных концентраций. Затем добавляют в каждую пробирку одинаковые количества мл буферного раствора, и объемы во всех пробирках доводят до 10 мл водой. Следует измерить pH последних растворов, т.е. в связи с содержанием больших концентраций реагента pH растворов может сдвинуться в ту или иную сторону. В таких случаях необходимо довести pH этих растворов до оптимальных значений. Для работы необходимо составить таблицу.

Ниже приводятся различные случаи зависимости A от C_R :

1. В выбранных оптимальных условиях (λ , pH) растворы реагента не поглощают. В этом случае измерение оптической плотности A раствора комплекса следует измерять против воды вместо холостого раствора.

В качестве примера рассмотрим зависимость A от C_R в случае комплексообразования олова с п-диметиламинофенилфлуороном. Данные представлены в табл. 4 и на рис. 17. С увеличением концентрации реагента интенсивность поглощения растет до 2 мл 10^{-4} М реагента в объеме 10 мл и далее остается постоянным. Отсюда следует, что для комплексообразования на

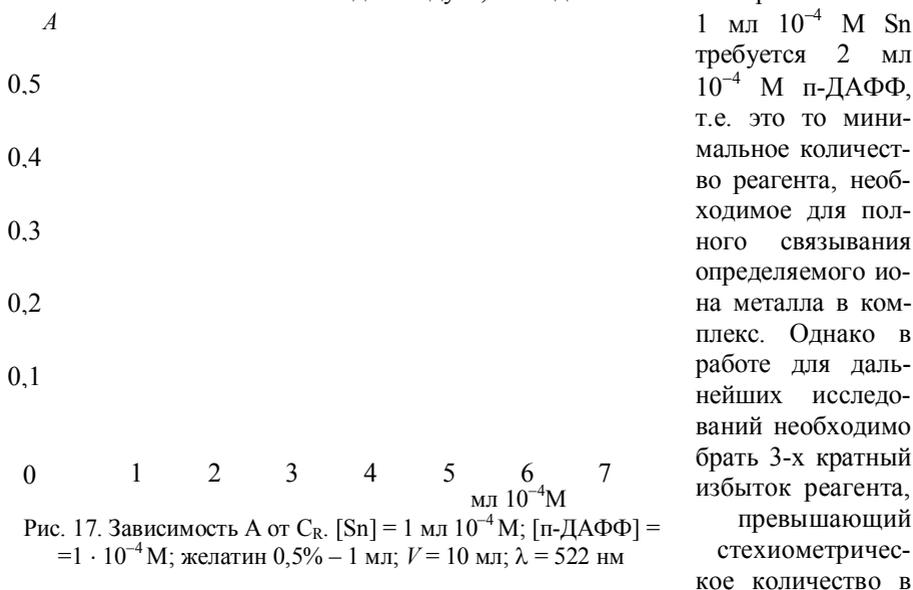


Рис. 17. Зависимость A от C_R . $[Sn] = 1 \text{ мл } 10^{-4} \text{ М}$; $[p\text{-ДАФФ}] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$; желатин 0,5% – 1 мл; $V = 10 \text{ мл}$; $\lambda = 522 \text{ нм}$

несколько раз. Требуемый избыток реагента устанавливают не в точке перегиба кривых, а дальше за точкой перегиба, чтобы небольшие колебания концентрации за счет отбора раствора реагента не вызывали колебаний в значении оптической плотности раствора комплекса.

Таблица 4

Изучение зависимости A раствора комплекса Sn от концентрации п-ДАФФ

| № | Растворы | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|---|-----------------------------------|----|-----|-------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | $\text{Sn}10^{-4}$ М | мл | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 2 | Желатина, 0,5 % | мл | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 3 | п-ДАФФ 10^{-4} М | мл | 0,0 | 0,5 | 1 | 1,5 | 2 | 2,5 | 3 | 3,5 | 4 | 4,5 | 5 |
| 4 | Буферный, рН 1,8 | мл | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 5 | H_2O | мл | 6 | 5,5 | 5,0 | 4,5 | 4,0 | 3,5 | 0,0 | 2,5 | 2,0 | 1,5 | 1 |
| | $\lambda = 522$ нм $V = 10$ мл | мл | 0 | 0,115 | 0,25 | 0,36 | 0,47 | 0,486 | 0,486 | 0,486 | 0,486 | 0,486 | 0,486 |

Например, если точка перегиба кривых находится при соотношении $[\text{Me}] : [\text{R}] = 1:2$, то оптимальным избытком концентрации реагента нужно брать $[\text{Me}] : [\text{R}] = 1:3$, т.е. для растворов комплекса, содержащих 1 мл 0,1 М раствора Me, нужно брать 3 мл 0,1 М раствора реагента.

2. В выбранных оптимальных условиях (λ , рН) поглощают растворы комплекса и реагента.

В этом случае измерение оптических плотностей растворов комплекса проводят относительно растворов реагента. В качестве холостых растворов для исследования зависимости A от C_{R} готовят такую же серию растворов R как в случае растворов комплекса, только без ионов металла. Измерение каждого раствора комплекса нужно проводить против соответствующего по концентрации раствора реагента.

В описанных выше случаях имеют дело с образованием прочных комплексов, о чем свидетельствует резкий излом на кривой зависимости A от C_{R} . В этих случаях требуется небольшой избыток реагента.

3. Зависимость оптической плотности A растворов комплекса от концентрации реагента в случае сильно диссоциирующих комплексов.

В практике часто используются малопрочные комплексные соединения. Вследствие их значительной диссоциации определенное количество ме-

талла остается в растворе несвязанным в комплекс. В этих случаях для получения фотометрической реакции требуется брать 10-20, 50 и т.д. кратные избытки реагента. В этих случаях резкого перегиба в точках насыщения на кривых не наблюдается. В опытах с такими комплексами измерение A комплекса обязательно следует проводить против холостого раствора (реагента). Если и при этом не получается резкого перегиба на кривой, то оптимальное значение C_R нужно выбирать на участке кривой, параллельном оси абсцисс. Общий вид возможного графика представлен на рис. 18.

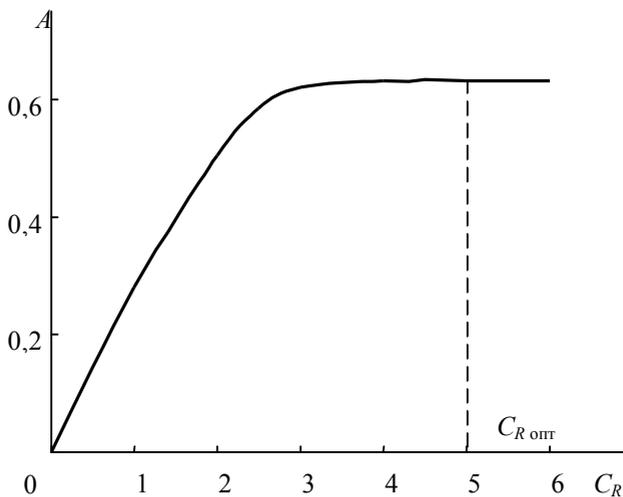


Рис. 18. Зависимость A раствора комплекса от C_R

4. Исследование зависимости оптической плотности растворов комплекса от концентрации реагентов в случае образования разнолигандного комплекса. Для исследования зависимости оптической плотности растворов комплекса от концентрации реагентов поступают следующим образом. Здесь тоже возможны случаи, когда растворы реагентов не поглощают. В работе готовят серию растворов в которых соотношение $Me:Lig_1 = 1:1$ и меняют концентрацию Lig_2 , затем готовят серию растворов, в которых соотношение $Me:Lig_2 = 1:1$, и меняют концентрацию Lig_1 . Данные заносят в таблицу и строят график. Например, на рис. 19 представлены зависимости оптической плотности A растворов комплекса неодима с диоксинафталином (ДОН) и этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА). Как видно из рис. 19, образующийся разнолигандный комплекс $Nd - ДОН - ЭДТА$ достаточно прочный. При исследовании зависимости A от концентрации реагентов получают кривые с четкими перегибами, указывающие на соотношение компонентов в комплексе $Nd:ДОН:ЭДТА = 1:1:1$.

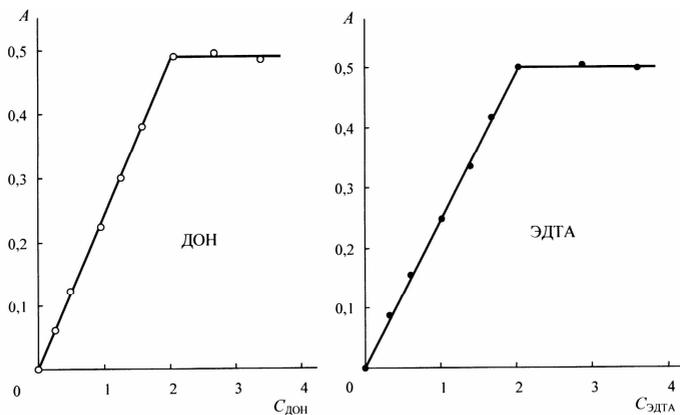


Рис. 19. Зависимость A комплекса Nd от концентрации ДОН и ЭДТА.
 $[\text{Nd}] = 2 \text{ мл } 10^{-3} \text{ М}$; $[\text{ДОН}] = [\text{ЭДТА}] = 10^{-3} \text{ М}$

В работе необходимо брать избыток концентрации лигандов, т.е. $\text{Nd}:\text{ДОН}:\text{ЭДТА} = 1:2:2$. Возможны случаи, когда для комплексообразования необходимо взять большой избыток одного из реагентов. Для этого случая исследование зависимости A от C_{R1} и C_{R2} проводят так же, как описано выше.

Например, при исследовании концентрационной зависимости A от C_{R1} и C_{R2} разнолигандного комплекса неодима с салицилатом (САЛ) и ЭДТА получают графики, представленные на рис. 20, хотя соотношение компонентов в данном разнолигандном комплексе равно $\text{Nd}:\text{САЛ}:\text{ЭДТА} = 1:1:1$. При исследовании зависимости A от $C_{\text{ЭДТА}}$ берется соотношение $\text{Nd}:\text{САЛ} = 1:5$. В дальнейшей работе для полноты комплексообразования необходимо брать соотношение $\text{Nd}:\text{САЛ}:\text{ЭДТА} = 1:5:2$.

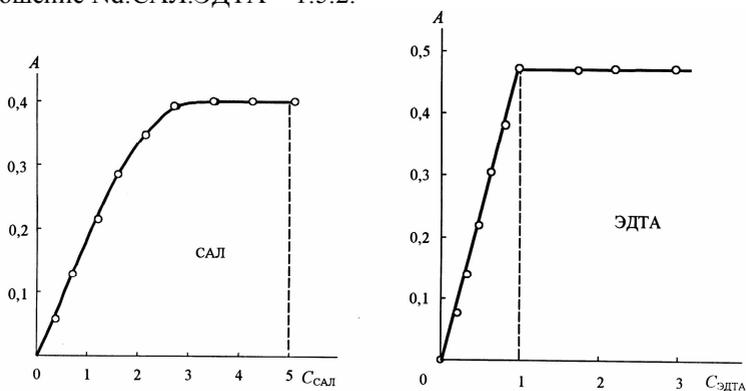


Рис. 20. Зависимость A раствора комплекса Nd с САЛ и ЭДТА от C_{R1} и C_{R2} .
 $[\text{Nd}] = 2 \text{ мл } 10^{-3} \text{ М}$; $[\text{САЛ}] = [\text{ЭДТА}] = 10^{-3} \text{ М}$

Задача № 5. Исследование зависимости оптической плотности растворов комплекса от времени стояния

В практике часто встречаются случаи, когда интенсивность окрашенных комплексных соединений изменяется во времени. В фотометрическом методе анализа можно использовать только такие окрашенные соединения, которые сохраняют устойчивую окраску не менее 10-15 минут.

Для изучения зависимости оптической плотности A раствора комплекса от времени стояния $t_{ст}$ поступают следующим образом. Берут 2 мл 0,01 М раствора металла, добавляют 4 мл 0,01 М раствора R, 2 мл буферного раствора с рН, доводят объем раствора до 10 мл водой, перемешивают и сразу же измеряют A раствора комплекса, затем повторяют измерения через 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120 и т.д. минут. Далее измерение проводят через каждый час в течение дня и оставляют до следующего дня. Если растворы устойчивы и на второй день, то оставляют раствор комплекса и на последующие дни для измерения. Таким образом устанавливают устойчивость растворов комплекса во времени после смешивания всех реактивов. Оптическую плотность раствора комплекса измеряют при выбранной длине волны относительно холодного раствора (воды или реагента) (рис. 21). После измерения содержимое в кювете снова соединяют с основным раствором.

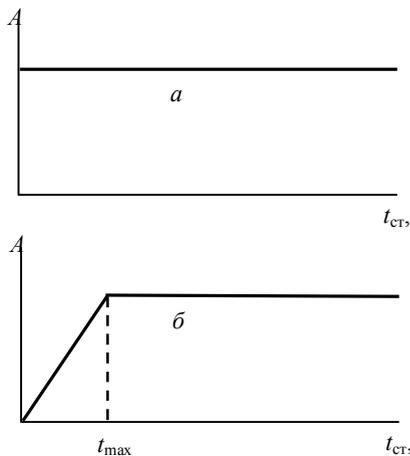


Рис. 21. Зависимость A от времени образования комплексного соединения

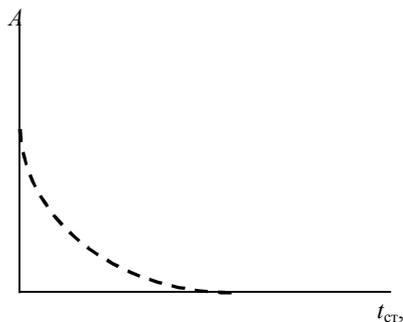


Рис. 22. Зависимость оптической плотности от времени стояния комплекса

Как видно из рис. 21(а), комплекс образуется сразу после сливания всех реагентов, и далее значение A остается постоянным. Измерение оптической плотности растворов следует проводить через 10-15 минут; как видно из рис. 21(б), для развития максимальной интенсивности окраски растворов комплекса

необходимо выдержать раствор определенное время после добавления всех реагентов и создания оптимального значения pH. Измерение оптической плотности A растворов комплекса нужно производить через время t_{\max} после их приготовления. Возможны случаи, когда комплекс, образовавшийся сразу при сливании растворов реагирующих компонентов, постепенно разрушается до обесцвечивания (рис. 22). Такие комплексы не могут быть использованы в спектрофотометрическом анализе. В таких случаях необходимо применять стабилизаторы: желатин, крахмал, органические растворители.

4. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Для полной характеристики окрашенного комплексного соединения, используемого в фотометрическом анализе, необходимо иметь сведения об уравнении химической реакции образования комплексного соединения; состава комплекса, константы устойчивости комплексного соединения и значений молярного коэффициента светопоглощения. Другие факторы, влияющие на комплексообразование, описаны выше.

Несмотря на большое число работ по исследованию комплексных соединений, применяющихся в фотометрическом анализе, химизм многих фотометрических реакций до настоящего времени остается неясным. А полностью изученных реакций вообще не существует. Поэтому ниже описаны наиболее доступные в практике методы определения состава комплексных соединений.

Задача № 6. Определение состава комплекса Me-R методом молярных отношений (метод насыщения)

Метод молярных отношений является наиболее общим приемом исследования прочных комплексов. Сущность метода заключается в установлении зависимости A (или ΔA) от концентрации одного из компонентов при постоянной концентрации второго компонента и наоборот.

$$\Delta A = A_{\text{см}} - A_{\text{R}}$$

$A_{\text{см}}$ – оптическая плотность раствора комплекса

A_{R} – оптическая плотность раствора реагента.

ΔA – на практике получают измерением оптической плотности A раствора комплекса против холостого раствора.



В общем виде



где n и m – стехиометрические коэффициенты.

Экспериментально n и m находят следующим образом. Изучая зависимость оптической плотности A раствора от концентрации раствора R при постоянной концентрации компонента Me ($C_{Me} = \text{const}$), находят предельные значения A ($A_{пр}$). Затем аналогично можно найти предельное значение A ($A'_{пр}$) при постоянной концентрации реагента R ($C_R = \text{const}$), если комплексы устойчивые (табл. 4, рис. 17).

Как известно, иногда комплексы мало устойчивые и для получения максимального выхода требуется большой избыток реагента, тогда точку насыщения находят путем пересечения касательных линий (рис. 23).

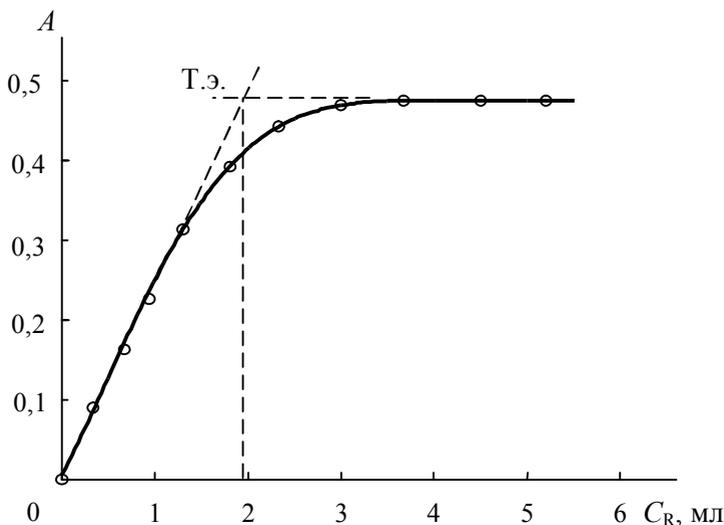


Рис. 23. Определение состава методом молярных отношений малоустойчивых комплексов: $C_{Me} = C_R = 1 \cdot 10^{-3}$ М

Точка пересечения касательных является точкой эквивалентности состава комплексов $Me : R = 1 : 2$.

Задача № 7. Определение состава комплекса $Me-R_n$ (метод непрерывных серий)

Метод предложен И.И.Остромысленским в 1910 г. Метод основан на определении отношения изомолярных концентраций реагирующих веществ, отвечающего максимальному выходу образующегося комплексного соединения Me_mR_n . Кривая зависимости выхода комплекса от состава раствора характеризуется экстремальной точкой. Такая точка отвечает максимально возможной концентрации комплекса Me_mR_n , образующегося по реакции $mMe +$

$nR \leftrightarrow Me_mR_n$, а ее положение (абсцисса) однозначно связано со стехиометрическими коэффициентами m и n .

Для выполнения анализа готовят растворы обоих компонентов одинаковой молярной концентрации и смешивают их в антибатных соотношениях от 10 : 0 до 0 : 10, сохраняя оптимальные условия комплексообразования и общий объем раствора $V_{Me} + V_R = V = \text{const}$. При этом суммарное число молей обоих компонентов в общем объеме смеси всегда остается постоянным $C_{Me} + C_R = \text{const}$ (табл. 5, рис. 24).

Таблица 5

Определение состава комплекса олова с фенилфлуороном методом изомолярных серий

| № | Реактивы | Кол-во | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|---|--------------------------|--------|-----|-------|------|------|-------|-------|------|-------|------|------|-----|
| 1 | $C_{Sn} \cdot 10^{-4} M$ | мл | 0,0 | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1,0 | 1,2 | 1,4 | 1,6 | 1,8 | 2,0 |
| 2 | $C_{жел} 0,5\%$ | мл | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 3 | Буф.р-р pH 1,5 | мл | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 4 | $C_{фф} \cdot 10^{-4} M$ | мл | 2,0 | 1,8 | 1,6 | 1,4 | 1,2 | 1,0 | 0,8 | 0,6 | 0,4 | 0,2 | 0,0 |
| $V = 10$ мл $\lambda = 506$ нм. СФ-26 | | A | 0,0 | 0,095 | 0,21 | 0,30 | 0,315 | 0,265 | 0,21 | 0,145 | 0,10 | 0,05 | 0,0 |

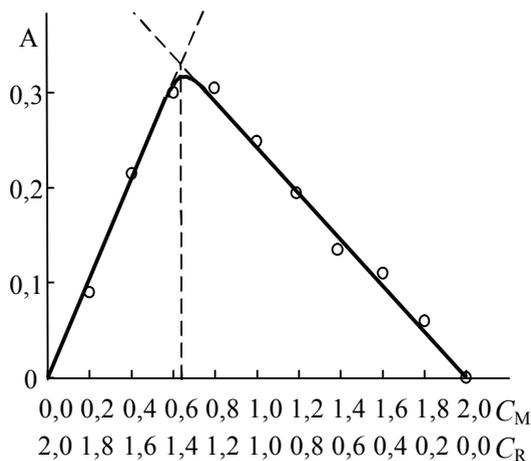


Рис. 24. Изомолярная серия определения состава комплекса олова с фенилфлуороном. $C_{Sn} = C_{фф} = 1 \cdot 10^{-4} M$; pH = 1,5; $V = 10$ мл; $\lambda = 506$ нм

Как видно из рис. 24, соотношение компонентов в комплексе Sn с ФФ равно $Sn : ФФ = 1 : 2$. Соотношение компонентов в комплексе определяются проводя перпендикуляр из точки пересечения касательных в области максимума на кривой изомолярной серии.

Задача № 8. Определение состава комплекса ограниченно-логарифмическим методом (метод Бенга-Френча)

Метод применяют для определения состава малопрочных моноядерных комплексов элементов с органическими реагентами. Он основан на установлении логарифмической зависимости оптической плотности A раствора от концентрации C_{Me} . Применяя закон действия масс к простейшей реакции комплексообразования



Находят логарифмическую зависимость между концентрацией комплекса MeR_n и переменной концентрацией одного из компонентов, например C_R :

$$\lg \beta_k = \lg \frac{[MeR_n]}{[Me][R]^n}; \quad n \lg[R] = \lg[MeR_n] - \lg \beta_k [Me]$$

здесь β_k – константа устойчивости комплексов.

При постоянной концентрации C_{Me} эта зависимость выражается прямой линией, угловой коэффициент которой равен искомому стехиометрическому коэффициенту n . Если оптическая плотность раствора пропорциональна концентрации образующегося комплекса, то стехиометрический коэффициент n находят по наклону прямой логарифмической зависимости оптической плотности от переменной концентрации одного из реагирующих компонентов.

Для определения состава комплекса ограниченно-логарифмическим методом смешивают растворы реагирующих компонентов таким образом, чтобы начальная концентрация C_{Me} была постоянной, а концентрация C_R непрерывно возрастала; общий объем смеси при этом должен оставаться неизменным. Здесь могут быть использованы данные, полученные методом молярных отношений для малоустойчивых комплексов (табл. 4, рис. 17, 20). Затем, измерив оптические плотности приготовленных растворов, строят график логарифмической зависимости $\lg A$ от $\lg C_R$ (рис. 25).

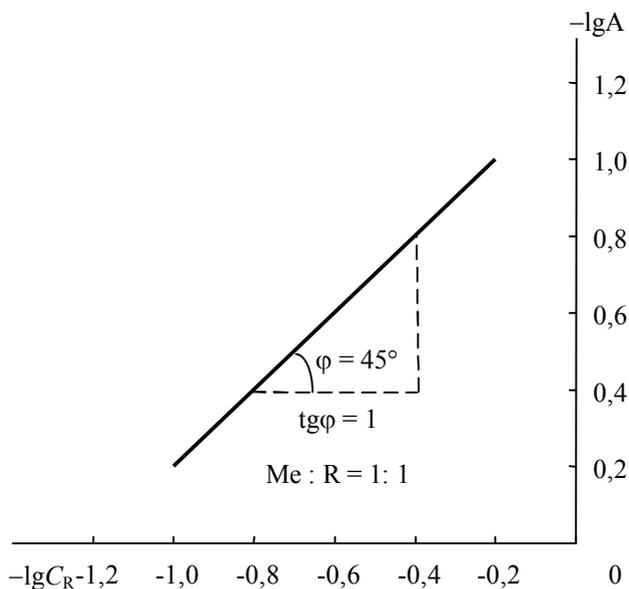


Рис. 25. Логарифмическая зависимость A раствора от C_R .
 $C_{Me} = C_R = 1 \cdot 10^{-3}$ М; $pH = 8,5$; $V = 10$ мл; $\lambda = 510$ нм

Задача № 9. Определение состава комплекса $Me-R_n$. (метод Асмуса)

Метод применяют для определения состава малопрочного моноядерного комплекса при отсутствии поглощения исходными компонентами. Применяя закон действующих масс и основной закон светопоглощения к реакции комплексообразования



Асмус путем несложных преобразований получил зависимость:

$$\frac{1}{V_R^n} = \frac{A'B}{K} \cdot \frac{1}{m_A} - \frac{B}{K}$$

$$m_A = \frac{A}{l} \cdot \frac{A'}{1 + \frac{K}{B} \cdot \frac{1}{V_R^n}} = \frac{C_{Me} V_{Me} \varepsilon_K}{V \left(1 + K V_R^n / C_R^n V_R^n \right)}$$

Здесь A' и B – постоянные для данной серии опытов;

K – константа нестойкости комплексов;

n – стехиометрическое отношение компонентов в составе комплекса;

V_R – объем реагента R , добавляемый к постоянному объему V_{Me} компонента Me ;

C_{Me} и C_R – исходные концентрации компонентов Me и R ;

V – постоянный объем анализируемых растворов;

m_A – модуль оптической плотности.

Для определения стехиометрического отношения реагирующих компонентов применяют графический прием. Если по оси ординат откладывать величину $1/V_R^n$, а по оси абсцисс – соответствующее ей значение $1/m_A$ и задавать различные значения n , то в общем случае получим набор кривых в координатах $1/V_R^n - 1/m_A$. Эта зависимость только для истинного значения n будет выражаться прямой линией.

Готовят серию растворов и строят графическую зависимость A от C_R при постоянной концентрации C_{Me} (рис. 18). Из этого графика берут данные $1/V_R^n$ и $1/m_A$ и затем, задавая различные n , строят кривые зависимости $1/V_R^n$ от $1/m_A$ (рис. 26). Эта зависимость только для истинного значения n будет выражаться прямой линией. (n – стехиометрическое отношение в составе комплекса; V_R – объем реагента; m_A – модуль оптической плотности).

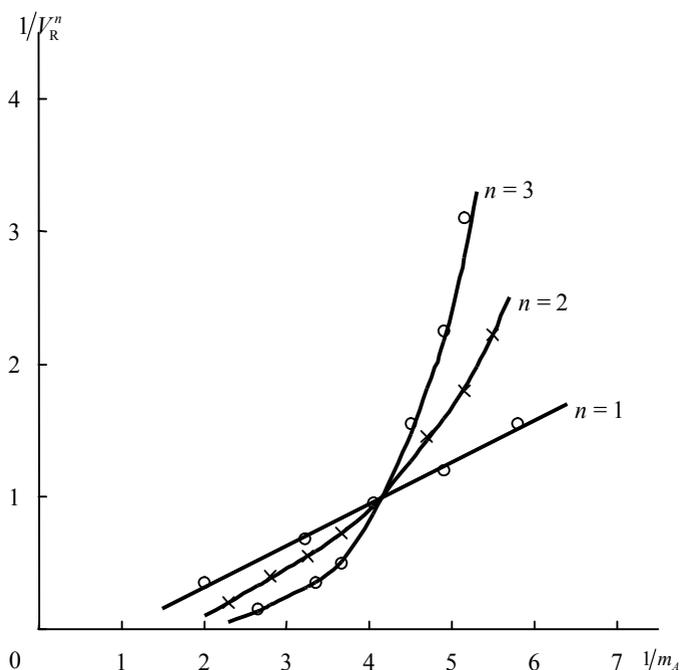


Рис. 26. Определение состава комплекса $Mo(VI)$ с галлеином методом прямой линии Асмуса. $C_{Mo} = 1 \cdot 10^{-5} M$; $C_R = 1 \cdot 10^{-3} M$; $pH = 3,37$; $V = 50$ мл, $l = 1$ см

Таблица 6

Данные для определения состава комплексов методом прямой линии Асмуса

| № | V_R , мл | A | $m_A = \frac{l}{A} = \frac{1}{A}$ | $\frac{1}{V}$ | $\frac{1}{V^2}$ | $\frac{1}{V^3}$ |
|---|------------|-------|-----------------------------------|---------------|-----------------|-----------------|
| 1 | 0,5 | 0,102 | 9,804 | 2,0 | 4 | 8 |
| 2 | 1,0 | 0,176 | 5,682 | 1,0 | 1 | 1 |
| 3 | 1,5 | 0,242 | 4,132 | 0,666 | 0,443 | 0,295 |
| 4 | 2,0 | 0,300 | 3,333 | 0,5 | 0,25 | 0,125 |
| 5 | 2,5 | 0,36 | 2,777 | 0,4 | 0,16 | 0,064 |
| 6 | 3,0 | 0,41 | 2,44 | 0,33 | 0,1083 | 0,036 |

Данные для построения зависимости $1/V_R^n$ от $1/m_A$ методом Асмуса представлены в табл. 6.

Опыты проводятся при постоянной концентрации ионов $Mo(VI)$ $1 \cdot 10^{-3} M$ с различными объемами раствора галлеина концентрации $1 \cdot 10^{-3} M$ при $pH = 3,37$. Общий объем фотометрируемого раствора составлял 50 мл, толщина слоя $l = 1$ см. Построенные по данным табл. 6 кривые зависимости $\left(\frac{1}{V_R^n}\right) = f\left(\frac{1}{m_A}\right)$ для значений $n = 1, 2, 3$ показаны на рис. 26.

Как видно из рис. 26, только условие $n = 1$ удовлетворяет требованию прямолинейности функции Асмуса.

Задача № 10. Определение состава комплекса $Me-R_n$ (методом сдвига равновесия)

Метод применяется для исследования состава моноядерных соединений. Из выражения константы устойчивости комплексов MeR_n следует, что при постоянной концентрации компонента Me относительное изменение степени закомплексованности иона Me (сдвиг равновесия) находится в прямой зависимости от равновесной концентрации второго компонента:

$$\lg \frac{[MeR_n]}{[C_{Me}]} = n \lg [C_R]$$

Предполагая пропорциональной зависимость между изменением степени закомплексованности и изменением оптической плотности раствора, это уравнение прямой без упрощающих допущений можно записать в такой форме:

$$\lg \frac{[MeR_n]}{[C_{Me}]} = \frac{A}{A_{np} - A} = n \lg [C_R]$$

или при наличии поглощения реагирующих компонентов (реагента):

$$\lg \frac{\Delta A}{\Delta A_{np} - \Delta A} = n \lg [C_R],$$

где $A_{kp} (\Delta A_{kp})$ – предельное значение оптической плотности (или разности оптических плотностей), достигаемое в опытах в условиях «насыщения» (рис. 17, 23).

Для определения стехиометрического коэффициента n по данным измерения A и ΔA растворов с постоянной концентрацией компонента Me и переменной концентрацией компонента R строят график в координатах $\lg \frac{\Delta A}{\Delta A_{np} - \Delta A} - \lg[R]$, по наклону которого и определяют значение n ($n = \lg \alpha$, где α – угол наклона прямой).

Если опыты проводить при постоянной концентрации компонента Me в условиях большого избытка переменной концентрации реагента R ($C_R \gg C_{Me}$), когда разницей между общей и равновесной концентрацией реагента можно пренебречь, то график для определения n можно строить в координатах $\lg \frac{\Delta A}{\Delta A_{np} - \Delta A} - \lg C_R$.

Для определения стехиометрического коэффициента n комплекса молибдена (VI) с галлеином по данным измерениям A и ΔA растворов с постоянной концентрацией компонента $Mo(VI)$ равной $3 \cdot 10^{-3}$ М и переменной концентрацией компонента галлеина (Γ) строят график зависимости в координатах $\lg \frac{\Delta A}{\Delta A_{np} - \Delta A}$

от $\lg C_\Gamma$ (табл. 7), где $\Delta A_{np} = 0,535$; $C_{Mo} = 3 \cdot 10^{-5}$ М; ΔA_{np} и ΔA рассчитываются из опытных данных. Полученные данные представлены на рис. 27. По наклону прямой графика величину n определяют по тангенсу угла наклона α ($n = \text{tg} \alpha$)

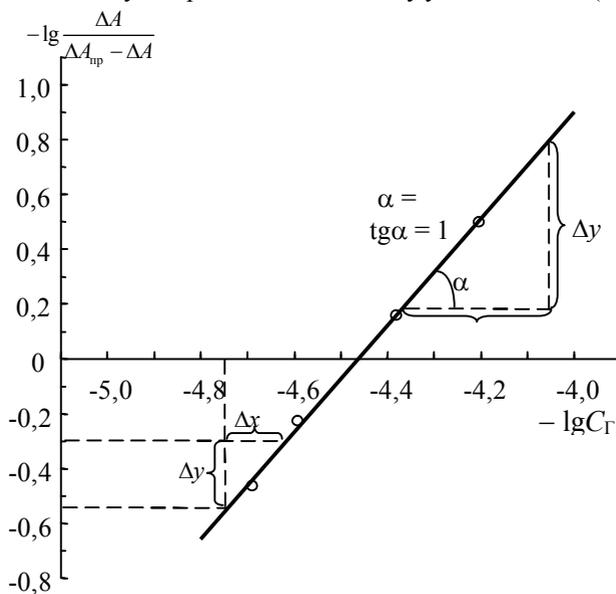


Рис. 27. Определение состава комплекса $Mo(VI)$ с галлеином методом сдвига равновесий. $C_\Gamma = 1 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{Mo} = 3 \cdot 10^{-5}$ М; $pH = 3,37$; $\lambda = 540$ нм; $l = 1$ см, $V = 10$ мл

$$n = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{-0,22 + 0,1}{-4,6 + 4,5} = 1,0 =$$

Таким образом, результаты, полученные по определению состава комплекса методом сдвига равновесий комплекса Мо с галлием при $\text{pH} = 3,37$, свидетельствуют об образовании комплекса $\text{Mo} : \Gamma = 1 : 1$.

Таблица 7

Данные для построения графика методом сдвига равновесий

| № | ΔA | C_{Γ} | $\Delta A_{\text{пр}} - \Delta A$ | $\frac{\Delta A}{\Delta A_{\text{пр}} - \Delta A}$ | $\lg \frac{\Delta A}{\Delta A_{\text{пр}} - \Delta A}$ | $\lg C_{\Gamma}$ |
|---|------------|---------------------|-----------------------------------|--|--|------------------|
| 1 | 0,133 | $1,5 \cdot 10^{-5}$ | 0,402 | 0,331 | -0,480 | -4,824 |
| 2 | 0,209 | $3,0 \cdot 10^{-5}$ | 0,326 | 0,641 | -0,193 | -4,523 |
| 3 | 0,288 | $4,5 \cdot 10^{-5}$ | 0,247 | 1,166 | -0,0677 | -4,347 |
| 4 | 0,338 | $6 \cdot 10^{-5}$ | 0,187 | 1,716 | 0,2345 | -4,222 |
| 5 | 0,506 | $12 \cdot 10^{-5}$ | 0,029 | 17,45 | 1,242 | -3,921 |

Задача № 11. Определение молярного коэффициента поглощения реагента и комплекса

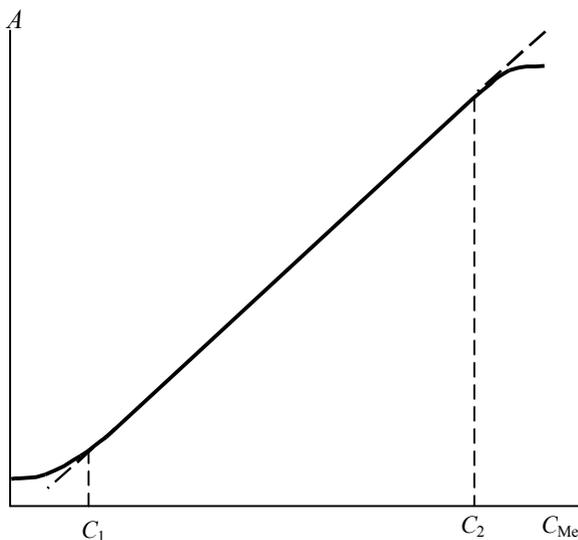


Рис. 28. Зависимость оптической плотности от концентрации металла

Согласно объединенного закона Бугера-Ламберта-Бера

$$A = \epsilon l C,$$

где A – оптическая плотность;

ϵ – молярный коэффициент поглощения;

l – толщина исследуемого раствора;

C – концентрация определяемого вещества (металла).

Оптическая плотность A прямо пропорциональна концентрации исследуемого вещества C . Молярный коэффициент поглощения ϵ еще называют

коэффициентом пропорциональности. В пределах концентрации определяемого вещества $C_1 - C_2$, в которых соблюдается прямолинейная зависимость $A = \epsilon l C$ (рис. 28), значение ϵ сохраняется постоянным, а также при исследовании A от λ в интервале концентрации $C_1 - C_2$ для различных концентраций исследуемого вещества максимальное значение A наблюдается при λ_{\max} (рис. 7).

Исходя из $A = \epsilon l C$ молярный коэффициент поглощения $\epsilon = \frac{A}{lC}$, т.е. при

$l = 1$ см; $C = 1$ М значение $\epsilon = A$. Если подставить в формулу $\epsilon = \frac{A}{lC}$ значения

C_R или $C_{\text{кс}}$ ($C_{\text{кс}}$ – концентрация комплекса) при одном значении λ_{\max} , то получим значения ϵ_R и $\epsilon_{\text{кс}}$.

Для определения молярного коэффициента поглощения ϵ строят зависимость A от $C_{\text{Ме}}$ при постоянной концентрации R (например, Мо с галлеином Г). В интервале концентрации $C_1 - C_n$ прямолинейной зависимости A от $C_{\text{Ме}}$ по формуле $\epsilon = \frac{A}{lC_{\text{Ме}}}$ рассчитывают ϵ при разных концентрациях, а затем выводят среднее значение $\epsilon_{\text{ср}}$ (табл. 8).

Таблица 8

| № | ΔA | $C_{\text{Мо}} \cdot 10^{-5}$ М | $\epsilon \cdot 10^4$ | $\Delta \epsilon = (\epsilon_{\text{ср}} - \epsilon) \cdot 10^4$ |
|---|------------|---------------------------------|--|--|
| 1 | 0,093 | 0,5 | 1,86 | 0,05 |
| 2 | 0,178 | 1,0 | 1,78 | 0,03 |
| 3 | 0,273 | 1,5 | 1,82 | 0,01 |
| 4 | 0,358 | 2,0 | 1,79 | 0,02 |
| 5 | 0,458 | 2,5 | 1,83 | 0,02 |
| 6 | 0,548 | 3,0 | 1,83 | 0,02 |
| | | | $\epsilon_{\text{ср}} = 1,81 \cdot 10^4$ | |

Отсюда $\epsilon = (1,81 \pm 0,025) \cdot 10^4$.

5. РАЗРАБОТКА ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛА

Для разработки фотометрического метода определения ионов металла в каких-либо объектах с использованием исследованной фотометрической реакции поступают следующим образом. Предварительно выбирают объект для анализа с известным качественным составом. Качественный состав исследуемого объекта можно и самим установить. Изучают влияние всех сопутствующих катионов и анионов на оптическую плотность растворов комплекса. Если присутствие тех или иных катионов и анионов не влияет на комплексообразование, то нужно выяснить до каких концентраций не влияют. Если присутствие каких-либо катионов и анионов оказывают влияние на значение A раствора комплекса, то здесь нужно решить вопросы отделения, разделения и маскирования до проведения фотометрической реакции на исследуемый ион металла. При разработке фотометрической реакции нужно выяснить интервал концентрации C_1 – C_2 исследуемого иона в подобранных оптимальных условиях: λ_{\max} , pH, C_R и $t_{\text{вр}}$, в котором наблюдается прямолинейная зависимость оптической плотности A растворов комплекса от концентрации ионов металла (калибровочный график). При построении калибровочного графика также надо учитывать поглощение растворов реагента. Если раствор реагента достаточно поглощает при оптимальном значении λ_{\max} раствора комплекса, то при построении калибровочного графика оптическую плотность растворов комплекса металла нужно измерять по отношению такой же концентрации реагента (холостой раствор).

Определение нижнего предела обнаружения (задача № 11) дает представление о возможности данной фотометрической реакции по обнаружению малых концентраций исследуемого иона металла.

Возможность определения исследуемых ионов металла данной фотометрической реакцией и об интервале колебаний результатов определений показывают задачи № 12 и № 13.

Предварительно с использованием подобранных оптимальных условий фотометрической реакции на определяемый ион проводят его определение в растворах чистых солей, т.е. берут различные известные концентрации иона металла и проводят фотометрическую реакцию. Через оптимальное выбранное время стояния раствора комплекса фотометрируют и по калибровочному графику определяют концентрацию иона металла.

Задача № 12. Исследование влияние посторонних ионов на оптическую плотность растворов комплекса

В исследовании фотометрической реакции на изучаемый ион металла одним из основных факторов является изучение влияния присутствия посторонних ионов в растворе на оптическую плотность комплекса. Обязательно

нужно исследовать влияние как анионов, так и катионов. При этом нужно обратить внимание на влияние именно тех посторонних ионов, которые сопровождают изучаемый ион металла в различных объектах.

Для этой цели берем в подобранных условиях концентрации металла и посторонних $[Me] : [постор.] = 1:1$, концентрацию реагента в два раза больше, создаем необходимое значение pH, объем доводим до 10 мл и через оптимально выбранное время измеряем оптическую плотность раствора A . Предварительно готовим такой же раствор для сравнения, но без присутствия посторонних ионов и измеряем A . Влияние присутствия постороннего иона определяют сравнением значения A комплекса без постороннего иона и значения A комплекса в присутствии постороннего иона. Если значения одинаковые, то присутствие взятого для исследования иона не влияет. Если в присутствии постороннего иона значение A комплекса уменьшается или повышается, то делаем вывод о том, что присутствие взятого для исследования иона, мешает комплексообразованию Me с R . Необходимо проверить до каких пределов концентрации влияет и не влияет тот или другой ион на оптическую плотность A комплекса. В дальнейшем для разработки спектрофотометрического метода определения изучаемого иона с использованием исследуемой фотометрической реакции мешающее действие тех или других посторонних ионов устраняют методами разделения и маскирования.

Полученные данные заносятся в таблицу. Например при комплексообразовании сурьмы с салицилфлуороном результаты исследования влияния посторонних ионов представлены в таблице 9.

Таблица 9

Влияние посторонних ионов на комплексообразование сурьмы с салицилфлуороном.

| № п/п | Реактивы | Ед. изм. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-------|--|----------|------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | $[Sb]=10^{-4}M$ | мл | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 2 | $[Me]=10^{-4}M$ | мл | - | Ti^{4+} | Pb^{2+} | Bi^{3+} | Zn^{2+} |
| 3 | $[CF]=10^{-4}M$ | мл | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| 4 | Буферный р-р pH=3,5 | мл | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | $CF = 26; L = 1 \text{ см}; V=10 \text{ мл}; \lambda=540 \text{ нм}$ | A | 0,56 | 0,57 | 0,46 | 0,5 | 0,5 |

Как видно из таблицы 9, определению сурьмы мешают катионы Pb^{2+} , Bi^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Nd^{3+} , не мешает Ti^{4+} .

Мешающее влияние других элементов на фотометрическую реакцию определяемого металла с органическими реагентами можно устранить методами разделения и маскирования.

Задача № 13. Построение калибровочного графика

После того, как подобраны оптимальные условия проведения фотометрической реакции, необходимо выяснить пределы концентрации изучаемого иона, в интервале которых наблюдается подчинение растворов комплекса объединенному закону светопоглощения, согласно которому концентрация иона металла в растворе комплекса прямо пропорциональна его оптической плотности. Для этого нужно строить калибровочный график зависимости оптической плотности A раствора комплекса от концентрации иона металла в растворе. Для этого готовим серию растворов. Берем 10-15 пробирок, нумеруют 1, 2, 3, 4 и т.д. В первой пробирке готовим холостой раствор без металла, постоянную концентрацию раствора реагента, постоянное количество раствора буфера и т.д. Конечный объем доводим до 10 мл и через оптимально установленное время измеряем оптические плотности растворов при оптимальной длине волны. Иногда, для того, чтобы вместиться в объем 10 мл приходится варьировать концентрациями металла и реагента. Чаше приходится объем регулировать различными концентрациями металла. Например для полного связывания определяемого иона в комплекс необходимо взять 8 мл 10^{-3} М Ме, 2 мл 10^{-3} R и 2 мл раствора буфера. Общий объем превышает 10 мл, поэтому вместо 8 мл 10^{-3} М Ме следует взять 0,8 мл 10^{-2} М Ме, т.е. нужно уменьшить объем в 10 раз, а концентрацию соответственно увеличить. И далее к 0,8 мл 10^{-2} М Ме добавляем 2 мл 10^{-3} М R, 2 мл раствора буфера и 5,2 мл H_2O . В этом случае общий объем составляет 10 мл.

Данные калибровочного графика заносим в таблицу 10.

Таблица 10

Зависимость оптической плотности
от концентрации олова в комплексе с СФ

| № № | Реактивы | Ед. изм. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|-----|------------------------------------|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 1 | $Sn10^{-3}$ М | мл | 0,25 | 0,5 | 0,75 | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 2,5 | 3,0 | 3,5 | 4,0 |
| 2 | Р-р желатина | мл | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 3 | $[СФ]=10^{-3}$ М | мл | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| 4 | Буферный р-р | мл | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | $\lambda=522$ нм $V=10$ мл A | | 0,06 | 0,09 | 0,21 | 0,27 | 0,43 | 0,50 | 0,65 | 0,75 | 0,76 | 0,77 |

С использованием полученных данных строим график зависимости A от C_{Me} (рис. 28). На графике нужно четко получить отклонение от прямолинейной зависимости в нижней части и в верхней части. Нужно четко определить интервалы C_1 и C_2 , между которыми соблюдаются законы светопоглощения.

В случае, когда поглощает раствор самого реагента, то при построении калибровочного графика нужно растворы комплекса измерять против раствора реагента, т.е. за холостой раствор брать раствор реагента в оптимальных условиях.

Задача № 14. Определение нижнего предела обнаружения

Нижний предел обнаружения – минимальная концентрация изучаемого иона, которого еще можно обнаружить данной фотометрической реакцией. Чтобы определить эту концентрацию металла поступают следующим образом. Готовят серию растворов с постоянной концентрацией металла. Измеряют оптическую плотность A растворов. Концентрацию металла уменьшают до значения оптической плотности раствора 0,005. Затем уменьшают концентрацию реагента, допустим в два раза, и снова при постоянной концентрации реагента готовят серию еще с меньшими концентрациями металла. Иногда относительные избытки реагента при малых концентрациях металла могут мешать его обнаружению. Для проведения исследования составляют таблицу.

Таблица 11

Определение предела обнаружения висмута в комплексе с мурексидом

| | Реактивы | Ед. изм. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|----|---|----------|-----|-----|-----|-----|---|---|----|----|
| /п | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| | $10^{-4}M$ | | | | | | | | | |
| M | $[Bi]=10^{-3}$ | мл | 1,0 | 0,5 | 0,2 | 1,0 | 5 | | | |
| | $[R]=10^{-3}M$ | мл | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Буферный р-р pH=1,8 | мл | 2 | 2 | 2 | 2 | | | | |
| | $\lambda=540$ нм СФ-26 $l = 1$ см | A | 0,3 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 6 | 1 | 8 | 1 |
| | | | 6 | 1 | 8 | 1 | 8 | 1 | 8 | 1 |

Количество R уменьшаем в 2 раза.

Продолжение таблицы 11

| | | | | | | | |
|---|------------------------|----|-----|-----|---|---|--|
| | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | |
| М | [Bi]=10 ⁻⁵ | мл | 1,0 | 0,5 | | | |
| | [R]=10 ⁻³ М | мл | 1,0 | 1,0 | | | |
| | Буферный р-р | мл | 2,0 | 2,0 | | | |
| | | A | 0,0 | 0,0 | | | |
| | | | 04 | 025 | | | |

Задача № 15. Определение ионов металла в комплексе с выбранным реагентом в модельных растворах

Определенный интерес представляет проверка достоверности и возможности определения изучаемого иона металла в растворах с использованием исследованной фотометрической реакции. Для этого в условиях построения калибровочного графика в интервале концентрации C_1 и C_2 проводят определение данного элемента в комплексе с выбранным реагентом. Готовят серию растворов с известным содержанием определяемого элемента в области концентрации, где растворы комплекса подчиняются прямолинейной зависимости A от C_{Me} , т.е. в интервале концентрации C_1 - C_2 на калибровочном графике. Проводят фотометрическую реакцию, добавляют подобранное количество реагента буфера, объем каждого раствора доводят до 10 мл, перемешивают и через подобранное оптимальное время измеряют оптическую плотность растворов. Определение металла проводят в тех же условиях, в которых строился калибровочный график. Концентрацию определяемого иона металла находим экстраполяцией найденного значения оптической плотности на ось абсцисс по калибровочному графику.

Найденная точка C_x показывает содержание ионов металла в объеме 10 мл раствора. Полученные данные заносят в таблицу анализов для сравнения взятого и найденного значения ионов определяемого элемента. Найденная точка C_x показывает содержание ионов металла в объеме 10 мл раствора. Полученные данные заносят в таблицу 12.

Таблица 12

Определение олова в чистых растворах в комплексе с п-ДАФФ.

[р-р Sn] – 10⁻⁴ М; [р-р желатина] – 1 мл 0,5 %; [буферный р-р] – 2 мл;

рН 1,8; $V = 10$ мл, $\lambda = 522$ нм

| | | | |
|-----------|----------|---|------------|
| №№ п/п | Взято мг | A | Найдено мг |
|-----------|----------|---|------------|

| | | | |
|----|--------|-------|--------|
| 1 | 0,0059 | 0,24 | 0,0061 |
| 2 | 0,0065 | 0,246 | 0,0064 |
| 3 | 0,0071 | 0,270 | 0,0070 |
| 4 | 0,0077 | 0,295 | 0,0077 |
| 5 | 0,0083 | 0,335 | 0,0086 |
| 6 | 0,0089 | 0,315 | 0,0084 |
| 7 | 0,0094 | 0,345 | 0,0092 |
| 8 | 0,0101 | 0,355 | 0,0094 |
| 9 | 0,0107 | 0,430 | 0,0114 |
| 10 | 0,0113 | 0,405 | 0,0108 |

По данным таблицы сравниваем взятые и найденные значения ионов определяемого элемента.

В данных условиях определение Me можно проводить и в неизвестных образцах.

Пример. Взята навеска Н, которую после разложения перевели на объем 250 мл. Из полученного раствора берем аликвоты 5 мл, 2 мл на анализ, т.е. к этим аликвотам добавляли далее все реактивы как при построении калибровочного графика. Измеряем A_{x_1}, A_{x_2} и по их значениям находим C_{x_1} и C_{x_2} . Расчет проводим следующим образом:

В 2-х мл содержится C_{X_1} г Me.

В 250 мл содержится X г Me.

$$X = \frac{250 \cdot C}{2}$$

Навеска Н составляет 100 %

Найденное X составляет y %

$$y\% = \frac{X \cdot 100}{H} = \frac{250 \cdot C_X \cdot 100}{H \cdot 2}$$

В случае, когда берем аликвоту 5 мл для определения Me:

$$y\% = \frac{250 \cdot C_X \cdot 100}{H \cdot 5}$$

Когда мы проводим определение металла, нужно, чтобы получаемые значения A_x находились в середине калибровочного графика.

2. Навеска Н растворена в объеме 250 мл, взята аликвота 5 мл и разбавлена в 10 раз в колбе на 50 мл. Затем берут различные аликвоты (2-5 мл), проводят фотометрическую реакцию, измеряют оптическую плотность A_x и также экстраполяцией находят C_x . Расчет ведут следующим образом:

В 2-х мл содержится C_x г Ме.

В 50 мл содержится X г Ме.

$$X = \frac{50 \cdot C_x}{2}$$

X г содержится в 5 мл

Z г содержится в 250 мл

$$Z = \frac{X_2 \cdot 250}{5} = \frac{C_x \cdot 50 \cdot 250}{2 \cdot 5}$$

H г навеска составляет 100 %

Z г навеска составляет у %

Отсюда

$$y\% \text{Me} = \frac{Z \cdot 100}{H} = \frac{C_x \cdot 50 \cdot 250 \cdot 100}{2 \cdot 5 \cdot H}$$

Задача № 16. Статистическая обработка результатов определения ионов металла в комплексе с выбранным реагентом

Для статистической обработки результатов фотометрического определения ионов металла в комплексе с данным реагентом необходимо провести десять параллельных определений с одной и той же концентрацией определяемого элемента и далее расчет вести по предлагаемой ниже схеме с использованием микроЭВМ, калькуляторов.

Таблица 13

Статистическая обработка результатов определения олова

| | Взято мг | A | Найдено мг | $X_i - \bar{X}$ | |
|--|----------|-------|------------|----------------------|--|
| | 2 | 3 | 4 | 5 | |
| | 0,0113 | 0,420 | 0,0111 | $-0,9 \cdot 10^{-4}$ | |
| | 0,0113 | 0,424 | 0,01123 | $+0,4 \cdot 10^{-4}$ | |
| | 0,0113 | 0,422 | 0,01118 | $-0,1 \cdot 10^{-4}$ | |
| | 0,0113 | 0,425 | 0,0113 | $+1,1 \cdot 10^{-4}$ | |
| | 0,0113 | 0,430 | 0,0114 | $+2,1 \cdot 10^{-4}$ | |
| | 0,0113 | 0,420 | 0,0111 | $-0,9 \cdot 10^{-4}$ | |
| | 0,0113 | 0,430 | 0,0114 | $+2,1 \cdot 10^{-4}$ | |
| | 0,0113 | 0,420 | 0,0111 | $-0,9 \cdot 10^{-4}$ | |
| | 2 | 3 | 4 | 5 | |
| | 0,0113 | 0,415 | 0,01102 | $-1,7 \cdot 10^{-4}$ | |

| | | | | | |
|---|--------|-------|---------|----------------------|--|
| 0 | 0,0113 | 0,418 | 0,01108 | $-1,1 \cdot 10^{-4}$ | |
|---|--------|-------|---------|----------------------|--|

$$\bar{X} = 0,01119$$

Продолжение таблицы 13

| | | |
|--|--|---|
| | Среднее арифметическое определение | $\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$ |
| | S^2 – дисперсия | $S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}$ |
| | S – стандартное отклонение одного определения | $S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}}$ |
| | $S_{\bar{X}}$ – стандартное отклонение среднего результата | $S_{\bar{X}} = \frac{S}{\sqrt{n}}$ |
| | Точность с надежностью 0,95 | $\varepsilon_{0,95} = t_{0,95} \cdot S_{\bar{X}}$ |
| | Доверительный интервал | $\bar{X} \pm \varepsilon_{0,95} \text{ или } \bar{X} \pm \frac{t_{0,95} \cdot S}{\sqrt{n}}$ |
| | Относительное стандартное отклонение | $S_r = \frac{S}{\bar{X}}$ |
| | Вероятная относительная погрешность | $\varepsilon = \frac{\varepsilon_{0,95} \cdot 100\%}{\bar{X}}$ |

ЛИТЕРАТУРА

1. Булатов М.И., Калинин М.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. – М.: Химия, 1972.
2. Виноградова Е.Н. Методы определения концентрации водородных ионов. – М.: МГУ, 1956.
3. Коростылев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М.: Наука, 1964.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1979.
5. Пешкова В.М., Громова М.И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. – М.: Высшая школа, 1976.
6. Пилипенко А.Т., Тананайко М.М. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. – М.: Химия, 1983.
7. Булатов М.И., Калинин М.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. – М.: Химия, 1986. – 432 с.
8. Основы аналитической химии. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения / Под ред. академика РАН Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 1996. – 384 с.
9. Основы аналитической химии: Кн. 2. Методы химического анализа. – М.: Высшая школа, 1999. – 426 с.
10. Бабко А.К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. – Киев: Изд. АН СССР, 1955. – 328 с.
11. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах. – М.-Л.: Химия, 1964. – 380 с.
12. Ядимирский К.Б., Васильев В.П. Константы нестойкости комплексных соединений. – М.: Изд. АН СССР, 1959. – 208 с.
13. Берсукер И.Б. Строение и свойства координационных соединений. – Л.: Химия, 1971. – 312 с.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|----|
| Введение | 3 |
| 1. Теории образования комплексных соединений | 4 |
| 1.1. Основные понятия координационной теории | 4 |
| 1.2. Общие положения теории образования комплексных соединений | 6 |
| 1.3. Квантово-механические теории образования комплексных соединений | 8 |
| 1.4. Основные положения квантовой механики | 12 |
| 1.5. Теория валентных связей | 14 |
| 1.6. Теория кристаллического поля | 16 |
| 1.7. Теория молекулярных орбиталей | 18 |
| 2. Теоретические основы спектрофотометрии | 23 |
| 3. Исследование фотометрической реакции на редкие элементы с органическими реагентами | 23 |
| 3.1. Поиск фотометрических реакций на редкие элементы с органическими реагентами | 23 |
| 3.2. Исследование фотометрической реакции | 25 |
| 4. Методы определения состава комплексных соединений в растворах | 42 |
| 5. Разработка фотометрического метода определения ионов металла | 52 |
| Литература | 60 |

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

Алакаева Лера Аскарбиевна

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Для специальности: 020002 – Аналитическая химия

Рекомендовано Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия

Редактор *М.П. Машукова*
Компьютерная верстка *Е.Х. Гергоковой*
Корректор *Е.Г. Скачкова*

Изд. лиц. Серия ИД 06202 от 01.11.2001.
В печать 25.11.2003. Формат 60x84 ¹/₁₆.
Печать трафаретная. Бумага газетная. 3.25 усл.п.л. 2.5 уч.-издл.
Тираж 150 экз. Заказ № _____.
Кабардино-Балкарский государственный университет.
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.
Полиграфическое подразделение КБГУ.
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.