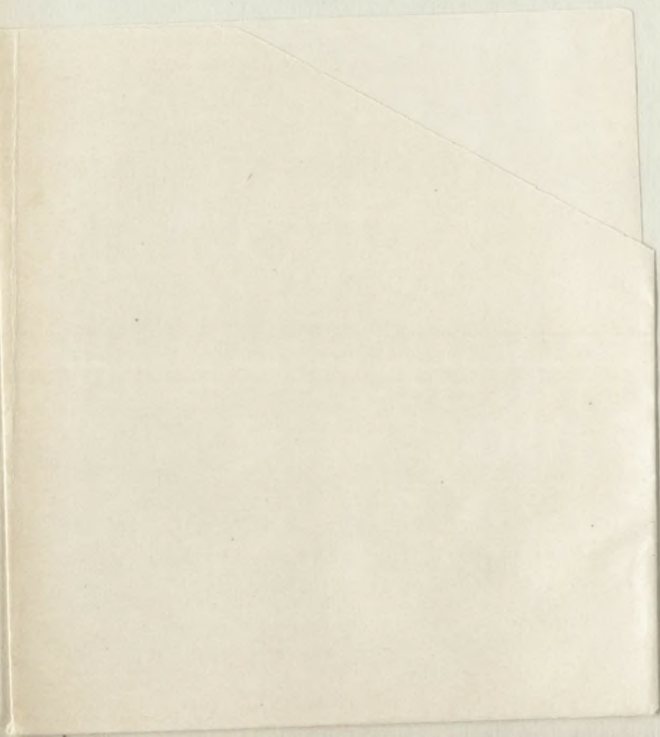


В. Н. Кумок, Н. А. Скорик

**ЛАБОРАТОРНЫЕ
РАБОТЫ
ПО ХИМИИ
КОМПЛЕКСНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**



В. Н. Кумок, Н. А. Скорик

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ
ПО ХИМИИ
КОМПЛЕКСНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ

1-536.843



ИЗДАТЕЛЬСТВО ТОМСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
Томск — 1983

УДК 541.49

Лабораторные работы по химии комплексных соединений. Ку-
мок В. Н., Скорик Н. А.—Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1983.—
8,22 л.—1 р. 20 к. 500 экз. 1804000000.

Основная часть лабораторных работ посвящена исследованию комплексообразования в растворах, определению состава и устойчивости комплексов методами потенциометрии, спектрофотометрии и колориметрии, растворимости, ЯМР. Приведены некоторые программы расчета констант равновесия на ЭВМ по экспериментальным данным.

Часть работ посвящена синтезу комплексов и их исследованию физическими и физико-химическими методами.

Для студентов химических факультетов университетов, специализирующихся в области неорганической химии; химиков—преподавателей вузов или исследователей, работающих в области химии комплексных соединений.

5 нб, 15 чз 3

Рецензент—докт. хим. наук, проф. В. П. Лопатинский

Редактор — докт. хим. наук,
проф. В. В. Серебренников

К $\frac{1804000000}{177(012)-83}$ 79—82

© Издательство Томского университета, 1983 г.

15 чз 3

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- a_i — активность частиц i -го сорта
 B_j — общая константа протонизации лиганда L в форму $H_j L$
 c_i — общая (аналитическая) концентрация частиц i -го сорта
 D — оптическая плотность
 E — эдс цепи или электродный потенциал
 f — функция протонизации
 F — функция закомплексованности
 G — свободная энергия Гиббса
 h — равновесная концентрация ионов водорода
 H — энтальпия
 I — ионная сила (размерность моль/л)
 k — константа скорости, константа протонизации комплекса
 K — постоянная измерительной ячейки
 K — константа равновесия, в т. ч. K_{hj} — общая константа гидролиза катиона M в $M(OH)_j$; K_w — ионное произведение воды
 l — расстояние между электродами, длина кюветы
 L — лиганд
 $\overline{M}$ — ион металла
 $\overline{n}$ — функция образования (по Бьерруму)
 $\overline{N}$ — функция анионообразования
 R — сопротивление ячейки
 S — площадь электродов (в работе 9)
 S — энтропия
 s — стандартное отклонение; s^2 — дисперсия
 t — критерий Стьюдента
 w — функция гидролиза
 z_i — заряд частиц i -го сорта
 α — выход комплекса, степень протекания реакции
 β_j — общая константа устойчивости комплекса ML_j
 γ_i — коэффициент активности ионов i -го сорта
 ε — коэффициент молярного погашения
 χ — удельная электропроводность
 χ_i — ступенчатая константа устойчивости иона ML_i
 λ — длина волны, эквивалентная электропроводность
 μ — молярная электропроводность
 ν_i — стехиометрический коэффициент частиц i -го сорта

ρ — число статистических степеней свободы

τ — время

Φ — функция связанности протонов

ПР — произведение растворимости

м. н. к. — метод наименьших квадратов

эдс — электродвижущая сила

з. д. м. — закон действия масс

ФЭК — фотоэлектроколориметр

ВВЕДЕНИЕ

Курс химии координационных соединений является составной частью учебного плана по специальности «неорганическая химия» во многих университетах СССР. Лекционный материал по этому предмету в достаточной мере отражен в учебных пособиях, но руководства по лабораторным работам практически отсутствуют. Исключениями являются книги М. С. Новаковского «Лабораторные работы по химии комплексных соединений» и А. А. Попеля с соавт. «Практическое руководство по химии комплексных соединений». Предлагаемое пособие основано на опыте постановки практикума по комплексным соединениям на химическом факультете Томского университета.

Как правило, в ходе практикума студент выполняет семь из приведенных в данном пособии работ, в том числе один синтез. Каждый студент по всем работам получает индивидуальные задания и работает самостоятельно.

При выполнении работ от студентов требуется умение пользоваться простейшей вычислительной техникой (логарифмические линейки, настольные и карманные вычислительные машины), проводить статистическую обработку результатов. Данные, полученные в одной из выполненных работ по рН-потенциометрическому определению констант равновесия, нужно обработать с помощью ЭВМ. С этой целью в качестве приложений приведены программы для расчета констант равновесия по экспериментальным данным и инструкции к ним. Эти программы (на языке Алгол для транслятора ТА-1М) разработаны в Харьковском университете А. А. Бугаев-

ским. Л. Е. Никишиной и Н. Е. Фоминой и внедрены на ХФ ТГУ.

Во всех работах, которые завершаются расчетом констант равновесия, используется метод постоянной ионной силы, и считается, что в этих условиях постоянны коэффициенты активности всех частиц, а следовательно, и концентрационные константы равновесия. Эти константы и рассматриваются в теоретических разделах работ.

Целесообразно начинать практикум с определения констант протонизации слабой кислоты, чтобы при дальнейшем выполнении работ по устойчивости комплексных соединений можно было использовать полученные результаты. Работа по выбору оптимальных условий фотометрического определения металла должна предшествовать выполнению работ по фотометрическому определению состава и устойчивости комплексного иона. Аналогично термографическому и ИК-спектроскопическому исследованию целесообразно подвергать комплекс, ранее синтезированный самим студентом.

Задачи, помещенные в пособие, предлагаются студентам при сдаче коллоквиума по курсу теории ионных равновесий в приложении к химии комплексных соединений. Сам курс в общем совпадает с соответствующими разделами учебного пособия Н. А. Скорик и В. Н. Кумока «Химия координационных соединений». Используемые обозначения также в основном заимствованы из этой книги.

Практические задания по работам, приведенным в руководстве, являются примерными и могут быть изменены преподавателем.

Содержание практических заданий и задач опирается как на собственные экспериментальные работы авторов пособия, так и на материалы современной химической литературы. Хотя ссылки на первоисточники не приведены (как это обычно и делается в учебных пособиях), авторы глубоко признательны тем ученым, работы которых использованы.

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

1. Определение констант протонизации аниона двухосновной кислоты и произведения растворимости малорастворимой кислоты

Константы протонизации слабой двухосновной кислоты находят путем рН-потенциометрического титрования исследуемой кислоты щелочью при постоянной ионной силе (рекомендуется $I = 0,1$). Определив точку эквивалентности, вычисляют c_L^0 , а в каждой точке кривой титрования, т. е. для каждой пары измеренных значений $v_{\text{щ}}$ и $p[H]$, вычисляют равновесную концентрацию ионов водорода $h = [H^+]$ и общие концентрации лиганда и ионов водорода:

$$c_{Lk} = c_L^0 v_0 / (v_0 + v_{\text{щ}k}); \quad c_{Hk} = (2c_L^0 v_0 - c_{\text{щ}} v_{\text{щ}k}) / (v_0 + v_{\text{щ}k}).$$

Из этих данных вычисляют функцию образования $\bar{N}$:

$$\bar{N} = (c_H - h + [OH^-]) / c_L. \quad (1.1)$$

Для двухосновной кислоты

$$\bar{N} = \frac{B_1 h + 2B_2 h^2}{1 + B_1 h + B_2 h^2}, \quad (1.2)$$

где $B_i = [H_i L] / [L] h^i$ — общая константа протонизации аниона L по i -й ступени. Уравнение (1.2) линеаризуется приведением к виду

$$\frac{\bar{N}}{(1 - \bar{N}) h} = B_1 + B_2 \frac{2 - \bar{N}}{1 - \bar{N}} h. \quad (1.3)$$

Построив график зависимости $y = \bar{N} / (1 - \bar{N}) h$ от $x = (2 - \bar{N}) h / (1 - \bar{N})$, мы должны получить прямую, отсекающую на оси ординат отрезок, равный B_1 , и имеющую угловой коэффициент B_2 .

В условиях рН-потенциометрии равноточно измеряются значения $v_{\text{щ}}$ и значения рН. Поскольку преобразова-

ние v_m и pH в x и y нелинейно, то значения как x , так и y (оба содержащие в преобразованном виде погрешности эксперимента) оказываются неравноточно измеренными. Особенно велики случайные отклонения в x и y в районе $\bar{N} \approx 1$ из-за малости знаменателя в преобразующих выражениях. Поэтому рекомендуются два варианта завершения расчета: либо вычислить коэффициенты уравнения (1.3) равноточным методом наименьших квадратов (м. н. к.) после предварительного отбрасывания точек с $\bar{N} \approx 1$, либо воспользоваться программой для ЭВМ, корректно учитывающей соображения математической статистики (прил. 4).

Если pH -потенциометрически был оттитрован насыщенный раствор слабой двухосновной кислоты (при $I = 0,1$), то кроме констант протонизации аниона можно определить и произведение растворимости (ПР), которое следующим образом связано с равновесными концентрациями в насыщенном растворе:

$$ПР = [L]h^2. \quad (1.4)$$

Уравнение материального баланса по аниону записывается в виде

$$c_L = [L]f, \quad (1.5)$$

где f — функция протонизации, $f = 1 + B_1h + B_2h^2$. Следовательно,

$$ПР = c_L h^2 / f. \quad (1.6)$$

Практические задания

1 а. При $25^\circ C$ и $I = 0,1$ определить константы протонизации аниона одной из следующих кислот: щавелевой, малоновой, янтарной, глутаровой, фумаровой, малеиновой, яблочной, винной, триоксиглутаровой, иминодиуксусной.

Необходимые реактивы: 0,01 М растворы органических кислот с $I = 0,1$; 0,04 М раствор $NaOH$ с $I = 0,1$; не содержащий CO_3^{2-} ; 1,0 и 0,1 М растворы $NaCl$, приготовленные из перекристаллизованной соли; стандартные буферные растворы с pH 2,8; 3,0; 3,56; 3,80; 4,01; 6,86; $2 \cdot 10^{-3}$ М раствор HCl с $I = 0,1$ ($p[H] = 2,7$). При изготовлении растворов органических кислот нужно пренебречь ионной силой, создаваемой самими кислотами за счет их диссоциации. Эта погрешность невелика, но

нужно иметь в виду, что по мере титрования кислоты она будет расти.

Порядок выполнения работы. Уточнить концентрацию раствора NaOH, титруя рН-потенциометрически этим раствором 10 мл 0,01 М раствора HCl (в дальнейшем всюду стандарт-титры HCl и растворы HCl, приготовленные из них путем точного разбавления, будут считаться имеющими точные концентрации, соответствующие маркировке стандарт-титров). Перемешивание в ходе титрования проводить током азота, очищенного от CO₂.

Откалибровать стеклянный электрод по стандартным буферным растворам в шкале рН (т. е. условно говоря— в шкале активностей иона водорода). Для этого измерить рН указанных выше буферных растворов, настроив предварительно рН-метр по буферу с рН 4,01, и построить график зависимости рН_{теор} от рН_{измер}. Чтобы иметь возможность затем пересчитывать рН_{теор} в р [Н] по уравнению

$$p[H] = pH + \lg \gamma_H = pH - \Delta, \quad (1.7)$$

необходимо измерить рН 2 · 10⁻³ М раствора HCl с $I = 0,1$, р [Н] которого равен 2,70; по калибровочному графику найти для этого раствора рН_{теор} и вычислить $\Delta = pH_{теор} - 2,70$.

Оттитровать 10 мл 0,01 М раствора органической кислоты раствором щелочи, приливая последнюю из микробюретки небольшими порциями. Необходимо получить полную кривую титрования (обычно до рН 10), чтобы, зафиксировав точку эквивалентности, уточнить концентрацию кислоты. Титрование провести два—три раза в условиях перемешивания током очищенного азота.

Вычисления оформляют, как показано в табл. 1.

Находят значения B_1 и B_2 , применяя м. н. к. или программу для ЭВМ, оценивают для них доверительные интервалы. Значения $\lg B_1$ и $\lg B_2$, оцененные для $I = 0,1$, пересчитывают на ионную силу 0 при помощи уравнения Дэвиса:

$$\lg \gamma_i = -A_D z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3 I \right) \quad (1.8)$$

или Сана—Гарриса—Магнуссона:

$$\lg \gamma_i = -A_D z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + 1,5\sqrt{I}} - 0,11I \right). \quad (1.9)$$

Вычисляют термодинамические значения pK_1 и pK_2 и сравнивают их с литературными.

Таблица 1

Схема оформления результатов определения констант протонизации лиганда рН-потенциометрическим методом

($v_0 =$; $c_H^0 v_0 =$; $c_{\text{ш}} =$; $I \approx$; $p[H] = a \cdot pH_{\text{изм}} + b$;
 $a =$; $b =$)

$v_{\text{ш}},$ мл	$v_{\text{общ}},$ мл	c_H	c_L	$pH_{\text{изм}}$	$p[H]$	h	$\bar{N}$	$y = \frac{\bar{N}}{(1-\bar{N})h}$	$x = \frac{2-\bar{N}}{1-\bar{N}}h$

При определении констант протонизации иминодиацетат-иона дополнительно необходимы стандартные буферные растворы с рН 7,01 и 9,18.

16. При 25°C и $I = 0,1$ определить константы протонизации аниона и произведение растворимости одной из двухосновных кислот: адипиновой, итаконовой, фумаровой, фталевой.

Необходимые растворы и порядок выполнения работы в основном совпадают с предыдущим заданием. Вместо растворов органических кислот с предварительно рассчитанной концентрацией готовят насыщенные при 25°C растворы кислот в 0,1 М растворе NaCl. Эту операцию проводят при встряхивании с использованием термостатируемой установки. О достижении равновесия в системе судят, следя за кинетикой растворения кислоты при помощи измерения рН во времени. Далее насыщенный раствор отделяют от твердой фазы (при температуре насыщения!); измеряют его рН; аликвоту насыщенного раствора титруют щелочью. Если растворимость кислоты велика, можно титровать аликвоту раствора, приготовленного из насыщенного точным разбавлением в $5 \div 20$ раз 0,1 М раствором NaCl.

2. Определение констант устойчивости комплексов методом Бьеррума

Метод Бьеррума основан на конкуренции между ионами металла и водорода за анион лиганда. В результате происходит частичное вытеснение металлом ионов водорода из протонированных форм лиганда. Возникающее в связи с этим уменьшение рН измеряют потенциометрически — в данном случае с помощью стеклянного электрода — и при помощи уравнений материального баланса и закона действия масс (с известными константами протонизации лиганда B_i) вычисляют равновесные концентрации лиганда.

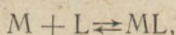
Бьеррум ввел понятие функции образования $\bar{n}$, которая по определению равна среднему числу связанных лигандов, приходящихся на каждый катион-комплексобразователь, т. е.

$$\bar{n} = (c_L - [L]f) / c_M, \quad (2.1)$$

где f — функция протонизации лиганда вида

$$f = 1 + \sum B_i h^i.$$

Если в системе преимущественно образуется комплекс состава 1 : 1 по уравнению



то справедливы следующие соотношения (гидролизом катиона пренебрегаем):

$$c_L = [L]f + [ML] = [L]f + c_M \bar{n}; \quad (2.2)$$

$$c_H = h - [OH^-] + [L]\varphi; \quad (2.3)$$

$$c_M = [M] + [ML]; \quad (2.4)$$

$$\beta_1 = [ML] / [M][L]. \quad (2.5)$$

Через φ здесь обозначена функция связанности протонов

$$\varphi = \sum i B_i h^i.$$

Последовательность расчета такова: из уравнения (2.3) вычисляют $[L]$, по 2.1 находят $\bar{n}$ и из уравнения (2.5), введя обозначение $\beta_1 = y$, получают

$$y = \frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n}) [L]}. \quad (2.6)$$

Если значения y постоянны, то учет образования единственного комплекса достаточен, значения y можно интерпретировать как β_1 и приступить к усреднению $\lg \beta_1$. Если нет, необходимо пользоваться неупрощенной методикой Бьеррума. В качестве первого шага можно попытаться, ограничившись учетом двух комплексов (ML и ML_2), построить линейный график зависимости уже рассчитанной величины y от $(2-\bar{n})[L]/(1-\bar{n}) = x$. По аналогии с (1.3) пересечение этого графика с осью ординат дает β_1 , а угловой коэффициент — β_2 ; точки с $\bar{n} \approx 1$ на таком графике должны быть отброшены. Конечно, если во время эксперимента были получены точки с $\bar{n} > 1$, то учет образования единственного комплекса ML совершенно недостаточен.

Зачастую можно считать, что наряду с комплексом ML в заметных количествах присутствует протонированный комплекс MHL с константой устойчивости.

$$\beta_{11} = \frac{[MHL]}{[M][HL]}$$

и константой протонизации

$$k = \frac{[MHL]}{[ML]h},$$

а концентрациями остальных комплексов можно пренебречь. Тогда уравнения материального баланса приобретают вид

$$c_M = [M] + [ML] + [MHL]; \quad (2.7)$$

$$c_L = [L]f + [ML] + [MHL]; \quad (2.8)$$

$$c_H = h + [L]\varphi + [MHL]. \quad (2.9)$$

Принято, что гидролизом катиона можно пренебречь; $[OH] \ll h$. Обозначим

$$[ML] + [MHL] = \beta_1(1 + kh)[M][L] = y. \quad (2.10)$$

Из (2.7) и (2.8) следует, что $[M] = c_M - y$ и $[L] = (c_L - y)/f$. Подставляя эти выражения в (2.9), имеем квадратное уравнение

$$y^2 - (c_M + c_L + \varphi/\beta_1 kh)y + \frac{\varphi c_L - (c_H - h)f}{\beta_1 kh} + c_M c_L = 0. \quad (2.11)$$

Возможен следующий алгоритм определения констант равновесия: задать интервал значений $R = \beta_1 k$, проводить в этом интервале перебор значений $\lg R$ с некоторым фиксированным шагом, и при каждом заданном R вычислять в каждой точке кривой титрования y , $[M]$, $[L]$, $[ML] = y/(1 + kh)$ и β_1 . Выбрать в качестве оптимального такое значение $\beta_1 k$, которое ведет к наибольшему постоянству (наименьшей дисперсии усреднения) значений $\lg \beta_1$, выбрать вокруг этой оценки $\lg R$ более узкий интервал и повторить в нем поиск оптимального значения $\beta_1 k$ с уменьшенным шагом и т. д. — до достижения требуемой точности. Этот метод подбора двух констант (β_1 и k) реализуется на ЭВМ¹.

Практические задания

2а. При 25° и $I = 0,1$ рН-потенциометрическим методом с использованием стеклянного электрода определить константу устойчивости β_1 комплекса состава 1:1 в одной из следующих систем: сульфат меди — глицин; нитраты лантана, скандия, галлия, индия или железа (III) — лимонная кислота; нитраты скандия, галлия, индия или железа (III) — винная кислота; нитраты скандия, галлия или индия — щавелевая кислота; нитраты лантана, лютеция, тория, скандия — иминодиуксусная кислота; нитраты магния, стронция, кальция или бария — динатриевая соль ЭДТА; нитраты кобальта или марганца, сульфат железа (II) — феррон.

Необходимые реактивы: 1 М растворы NaCl и NaClO₄; 0,05 М исходные растворы соли металла и лиганда; растворы HCl с $I = 0,1$ и $p[H]$, равными 2,70; 2,40; 2,22; 2,10; 2,00 и 1,80; стандартные буферные растворы с рН 1,68; 2,40; 2,80; 3,40; 3,56; 3,80; 4,01 и 6,86; 0,02 М раствор NaOH с $I = 0,1$, не содержащий CO₂; $5 \cdot 10^{-3}$ М растворы соли металла и лиганда с $I = 0,1$; бидистиллат.

Ионную силу в растворах солей всех катионов, кроме индия, можно создавать с помощью NaCl; в этих случаях ионную силу в растворе лиганда и NaOH также можно поддерживать добавлением NaCl. При исследовании комплексов галлия и индия, дающих прочные хлоридные

¹ Исследование химических равновесий/Под ред. А. В. Николаева, В. Н. Кумока. — Новосибирск: Наука, 1974.

комплексы, все три раствора должны содержать в качестве индифферентной соли NaClO_4 . Исходные $\sim 0,05 \text{ M}$ растворы солей сильно гидролизующихся катионов (скандия, тория, галлия, индия и Fe^{3+}) должны содержать сильную кислоту (азотную, хлорную или, если речь не идет о растворах солей индия и галлия, соляную) в концентрации $\sim 0,03 \text{ M}$; $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ растворы этих солей готовятся из исходных точным разбавлением с подгонкой ионной силы.

Порядок выполнения работы. Уточнить концентрацию рабочего раствора NaOH , как описано в работе 1. Уточнить концентрации лиганда (путем рН-потенциометрического титрования его раствора щелочью) и иона металла (комплексометрическим титрованием, если нет особых указаний преподавателя). Для определения свободной кислотности в растворе соли металла получить рН-потенциометрическую кривую титрования щелочью смеси 10 мл $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ этого раствора и 10 мл 0,01 M раствора трилона Б (динатриевой соли ЭДТА). Если считать, что точка эквивалентности соответствует скачку рН в районе рН 7, то щелочь тратится, во-первых, на нейтрализацию свободной кислотности в растворе соли металла ($c_{\text{H/M}} v_{\text{M}}$); во-вторых, на нейтрализацию двух протонов, вытесняемых каждым катионом из трилона Б ($2c_{\text{M}} v_{\text{M}}$); в-третьих, на нейтрализацию одного протона из несвязанного трилона Б ($c_{\text{ЭДТА}} v_{\text{ЭДТА}} - c_{\text{M}} v_{\text{M}}$). Таким образом

$$c_{\text{H/M}} = (c_{\text{щ}} v_{\text{эkv}} - c_{\text{ЭДТА}} v_{\text{ЭДТА}} - c_{\text{M}} v_{\text{M}}) / v_{\text{M}}.$$

Определение свободной кислотности в растворах солей слабо гидролизующихся катионов можно проводить, титруя 10 мл $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ раствора соли металла раствором щелочи до излома на кривой титрования, соответствующего началу выпадения гидроксида.

Настроить рН-метр по стандартному буферу с рН 4,01 и провести калибровку рН-метра по буферным растворам в шкале рН; определить величину Δ в уравнении (1.7), как описано в работе 1. Константы устойчивости комплексов легко гидролизующихся катионов определяют в области рН 2,0÷3,5; в этом случае стеклянный электрод можно калибровать непосредственно в шкале $p[\text{H}]$ (в шкале равновесных концентраций), т. е.

с помощью растворов HCl с $I = 0,1$ и известными $p[\text{H}]$; построить график $p[\text{H}] - p\text{H}_{\text{изм}}$.

Получить кривую титрования (до $p\text{H} \sim 10$) смеси 10 мл $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ раствора соли металла и 10 мл $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ раствора лиганда $0,02 \text{ M}$ раствором щелочи с $I = 0,1$. Необходимо так подобрать прибавляемые объемы щелочи, чтобы получить 15—20 значений $p\text{H}$ в области $2,0 \div 4,0$ при изучении сильно гидролизующихся катионов и в области $2,0 \div 6,5$ — в остальных случаях. Провести 2—3 параллельных титрования.

При использовании некоторых кислот, например лимонной, возникает вопрос о том, какой из анионов, возникающих при ее диссоциации, следует рассматривать в качестве лиганда. В частности, некоторые катионы вытесняют из лимонной кислоты протон оксигруппы и образуют комплексы с анионом Cit^{4-} , другие этот протон не вытесняют и образуют комплексы с анионом Si^{3-} или HCit^{3-} . Возможные пути анализа таковы. Будем считать, что среда кислая, и величиной $[\text{OH}^-]$ можно пренебречь. Преобразуем уравнения (2.2) и (2.3) в

$$\bar{n} = \frac{\bar{N}_{\text{CL}} - c_{\text{H}} + h}{\bar{N}_{\text{CM}}}.$$

Учтем ограничение $c_{\text{M}} = c_{\text{L}}$, а c_{H} представим в виде суммы концентрацией ионов водорода, внесенных лигандом в виде $\text{Na}_x\text{H}_m\text{L}(mc_{\text{L}})$, свободной кислотностью ($c_{\text{H изб}}$) и нейтрализованных щелочью ($c_{\text{щ}}$). При этом все концентрации должны быть отнесены к суммарному объему раствора. Тогда

$$\bar{n} = \frac{\bar{N} - m}{\bar{N}} + \frac{h - c_{\text{H изб}}}{\bar{N}c_{\text{L}}}. \quad (2.12)$$

Когда число вытесняемых ионов водорода увеличивается на единицу, на единицу увеличиваются и m , и $\bar{N}$, поэтому первое слагаемое в (2.12) не изменяется, а второе уменьшается по модулю. Нужно так подобрать число вытесняемых ионов водорода, чтобы $\bar{n}$ оказалось заключенным в интервале $0 < \bar{n} < 1$.

Второй способ анализа состоит в предположении, что одна из точек эквивалентности соответствует 100%-ному выходу комплекса. Тогда, приведя (2.12) к виду

$$c_L \bar{N} (\bar{n} - 1) = h + c_{\text{ш}} - c_{\text{Низб}} - mc_L,$$

положив $\bar{n} = 1$ и пренебрегая h , получим, что в точке эквивалентности

$$m = \frac{c_{\text{ш}} - c_{\text{Низб}}}{c_L}. \quad (2.13)$$

Выполнить расчет y по уравнению (2.6) и результаты оформить в виде табл. 2. Усреднить значения $\lg \beta_1$ и найти для среднего доверительный интервал.

Таблица 2

Схема оформления результатов определения констант устойчивости комплексов рН-потенциметрическим методом Бьеррума

$$I \approx (v_0 = \quad ; c_{\text{Н}}^0 v_0 = \quad ; c_{\text{М}}^0 v_0 = \quad ; c_{\text{Л}}^0 v_0 = \quad ; c_{\text{ш}} = \quad ; p [\text{H}] = ap_{\text{Низм}} + b; a = \quad ; b = \quad ; \lg B_1 = \dots)$$

$v_{\text{ш}},$ мл	$v_{\text{общ}},$ мл	$c_{\text{М}}$	$c_{\text{Л}}$	$c_{\text{Н}}$	$p_{\text{Низм}}$	$p [\text{H}]$	h	f	φ	$[\text{L}]$	$\bar{n}$	$\lg \beta_1$

26. При 25° и $I = 0,1$ рН-потенциметрическим методом с использованием стеклянного электрода определить константы устойчивости β_1 и β_2 комплексов ML и ML_2 в одной из указанных систем: нитрат лантана или лютеция — винная или лимонная кислота; нитрат лантана, лютеция, скандия или тория — иминодиуксусная кислота. Порядок выполнения работы таков же, как и в варианте 2а, но титруют раствором щелочи смесь с соотношением $\text{M} : \text{L} = 1 : 2$ (5 мл $5 \cdot 10^{-3}$ М раствора соли металла и 10 мл $5 \cdot 10^{-3}$ М раствора лиганда). Графическим и аналитическим (м.н.к.) методами провести вычисление β_1 и β_2 . Сравнить их с литературными данными.

3. Выбор оптимальных условий фотометрического определения иона металла

Одной из главных задач фотометрии является определение концентрации вещества в растворе. Чаще всего определяемое вещество переводят в комплексное соединение, обладающее значительным светопоглощением.

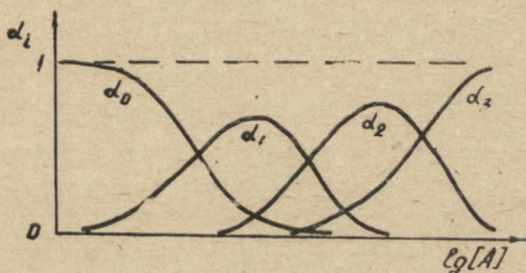


Рис. 1. Зависимость выходов отдельных комплексов ($\alpha_i = [ML_i]/c_M$) в системе с одноклеточным комплексообразованием от концентрации лиганда

На процесс комплексообразования в растворе влияет концентрация лиганда. Железо (III) в кислой среде ($c_H = 0,05 \div 0,1$ M) образует ряд роданидных комплексов различного состава: $FeSCN^{2+}$, $Fe(SCN)_2^+$, $Fe(SCN)_3$, ..., $Fe(SCN)_6^{3-}$ с числом координированных ионов роданида от 1 до 6. Среднее число координированных лигандов n увеличивается с ростом равновесной концентрации роданид-иона, а выходы отдельных комплексов (кроме последнего, с максимальным числом координированных лигандов) после первоначального увеличения проходят через максимум и уменьшаются: комплекс уступает место следующему (рис. 1). Отдельные комплексы могут иметь области доминирования, в которых их выход близок к единице. Для наличия области доминирования необходимо, чтобы отношение последовательных ступенчатых констант устойчивости κ_i было достаточно мало:

$$\kappa_{i+1}/\kappa_i < 10^{-4}.$$

В области доминирования можно считать реакцию образования комплекса проходящей количественно и



пригодной поэтому для аналитических целей. Чем шире область доминирования того или иного комплекса, тем благоприятнее условия определения иона металла, потому что в этом случае специальным образом измеренная оптическая плотность ΔD при $c_M = \text{const}$ слабо зависит от избытка лиганда.

Измеряем оптические плотности растворов с различным соотношением иона металла и лиганда, поддерживая рН постоянным. При этом, если отношение $M:L$ в комплексе равно $1:q$, то

$$D = l(\varepsilon_K c_K + \bar{\varepsilon}_L c_{L\text{своб}}) = l[(\varepsilon_K - q\bar{\varepsilon}_L) c_K + \bar{\varepsilon}_L c_L], \quad (3.1)$$

где собственное поглощение иона металла принято равным нулю, индекс « K » относится к комплексу, а $\bar{\varepsilon}_L$ — средний коэффициент молярного поглощения лиганда при данном рН. Если в качестве раствора сравнения использовать раствор лиганда с теми же c_L и рН, то измеряемая при этом величина ΔD равна

$$\Delta D = D - l\bar{\varepsilon}_L c_L = l(\varepsilon_K - q\bar{\varepsilon}_L) c_K. \quad (3.2)$$

Если комплекс при данном рН достаточно устойчив, то при малой концентрации лиганда ($c_L/c_M < q$) весь вводимый лиганд связывается в комплексе, концентрация которого практически совпадает с c_L/q , т. е. с $(c_L/c_M) \cdot (c_M/q)$. Тогда

$$\Delta D = l(\varepsilon_K - q\bar{\varepsilon}_L) (c_M/q) \cdot (c_L/c_M) = \text{const} \cdot (c_L/c_M)$$

и ΔD растет линейно с ростом c_L/c_M , пока эта величина не достигнет значения q . После этого $\Delta D = l(\varepsilon_K - q\bar{\varepsilon}_L) c_M = \text{const}$ (рис. 2, кривая 1). Если комплекс менее устойчив, то связывание лиганда избытком металла (область вблизи начала координат) и связывание металла избытком лиганда (область больших c_L/c_M) можно по-прежнему считать количественным. Касательные, проведенные к кривой 2 рис. 2, в этих областях пересекаются при $c_L/c_M = q$, однако сама кривая в области сопоставимых концентраций иона металла и лиганда становится более плавной. Анализ зависимости ΔD от c_L/c_M позволяет, следовательно, определить q , т. е. состав комплекса—это так называемый метод молярных отношений (работа 4). В данной же работе зависимость ΔD от c_L/c_M используется для определения минимального отношения c_L/c_M (q на кривой 1 и b на кривой 2), начиная с кото-

рого ΔD более не зависит от c_L . Практически при определении иона металла берут десяти-двадцатикратный избыток реагента, а в случае бесцветного реагента часто пользуются концентрированными его растворами.

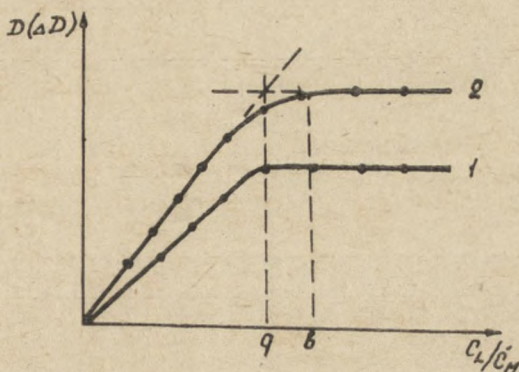


Рис. 2. Изменение ΔD (или D , если лиганд не поглощает при используемой длине волны) от отношения c_L/c_M : 1 — для прочного комплекса; 2 — для комплекса умеренной устойчивости (ΔD_∞ выбраны произвольно и не связаны с устойчивостью комплекса)

Большинство органических лигандов обладают кислотно-основными свойствами, поэтому оптимальные условия образования комплексного соединения зависят не только от концентрации реагента, но и от pH раствора. Так, Fe^{3+} с анионом сульфосалициловой кислоты L^{3-} образует ряд комплексов в зависимости от кислотности среды. В кислых растворах ($\text{pH} < 1$) доминирует катион $[\text{FeHL}]^{1+}$; в интервале pH 2—3 — фиолетовый комплекс $[\text{FeL}]^0$; в интервале pH 6—8 — оранжево-красный комплекс $[\text{FeL}_2]^{3-}$; в щелочной среде ($\text{pH} > 10$) — желтый комплексный анион $[\text{FeL}_3]^{6-}$.

Если предполагается, что катион вступает в реакцию с органическим реагентом, являющимся слабой многоосновной кислотой, т. е. реакция протекает по типу замещения протона кислоты ионом металла, то этапы выяснения оптимальных условий количественного определения иона металла таковы: прежде всего, необходимо установить наличие цветной реакции между ионом металла и лигандом (реактивом) и определить интервал pH, в ко-

тором она происходит. При этом желательно, чтобы цвет окрашенного комплекса отличался от цвета исходных реактивов и воспринимался визуально, т. е. полосы поглощения его лежали в видимой области спектра (400—760 нм).

С этой целью для качественных пробирочных опытов подготавливают следующие растворы: разбавленные кислоты (соляная и уксусная), раствор иона металла с концентрацией ~ 100 мг/л и раствор реактива примерно в 20 раз большей молярной концентрации. Изменяя при помощи кислот и оснований pH в части раствора реагента, наблюдают за изменением его окраски и составляют таблицу зависимости цвета от pH. Аналогично исследуют часть раствора иона металла. При таких малых концентрациях растворы солей металлов кажутся бесцветными, следует обращать внимание на pH выпадения гидроокисей.

Затем сливают в равных объемах раствор иона металла и реактива и исследуют таким же образом. Рекомендуется все три раствора с одинаковым pH сравнивать друг с другом по окраске; для этого необходимо готовить их в одинаковых пробирках и создавать одинаковые объемы и концентрации, т. е. готовить растворы № 1 — из v_1 реактива + v_2 воды; № 2 — из v_1 воды и v_2 металла; № 3 — из v_1 реактива + v_2 металла. При наблюдении могут обнаружиться следующие случаи:

В а р и а н т 1. Реактив бесцветен во всем интервале pH. Это наиболее благоприятный случай, но он наблюдается, как правило, только для реактивов на переходные металлы (у роданида, сульфосалициловой кислоты, диметилглиоксима и т. д.). В этом случае рекомендуется выбирать такие значения pH, при которых окраска раствора № 3 слабо зависит от pH. Так, в системе Fe^{3+} -роданид кроваво-красная окраска стабильна в сильноокислой среде, а при подщелачивании разрушается, так как выпадает гидроокись железа (рис. 3, б). В системе сульфосалициловая кислота + Fe^{3+} при $\text{pH} \sim 2,9$ наблюдается максимум красной окраски, а при pH около 5 и выше — устойчивая желтая окраска (рис. 3, а). Для работы нужно выбрать либо участок максимума красной окраски, либо (и это лучше) участок плато для желтой окраски.

Вариант 2. Для реактива обнаруживается интервал рН, в котором он поглощает почти так же, как и исследуемый комплекс. К таким реактивам относится большинство лигандов, образующих «электростатиче-

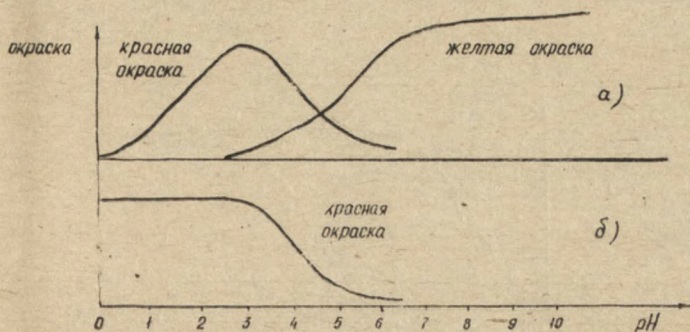
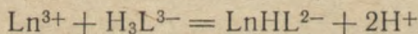


Рис. 3. Изменение окраски в системах Fe^{3+} с различными лигандами (а — сульфосалицилат; б — роданид) в зависимости от рН

ские» комплексы, окраска которых совпадает с окраской входящего в их состав аниона реагента (исключением являются немногие реактивы типа арсеназо III). Например, ксиленоловый оранжевый имеет желтые анионы H_4L^{2-} , H_3L^{3-} и фиолетовые H_2L^{4-} и HL^{5-} , а с редкоземельными катионами он образует комплексы LnHL^{2-} , окрашенные в фиолетовый цвет соответствующего аниона. В таком случае возможность применения реактива упирается в вопрос, насколько сдвинуто вправо равновесие реакции



при тех значениях рН, при которых доминирует желтый анион H_3L^{3-} . Иными словами, требуется выяснить, существует ли такой интервал рН, в котором цвет реактива и цвет комплекса различаются. Схематически зависимость окраски от рН в системе La^{3+} -ксиленоловый оранжевый изображена на рис. 4. По этому рисунку можно сделать вывод о том, что существует такая область рН (4—6), в которой можно наблюдать окраску комплекса в присутствии реактива. Чем сильнее раздвинуты кривые 1 и 2 на рис. 4, тем благоприятнее условия определения металла.

После приблизительного выбора интервала рН обычно выбирают способ, которым это значение рН будет поддерживаться. Возможно применение буферных растворов, однако анионы этих растворов не должны образовывать слишком прочных комплексов с ионом металла. Непригодны буферные растворы, содержащие цитрат, тартрат, фосфат.

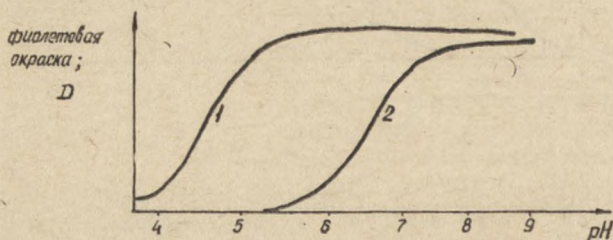


Рис. 4. Зависимость окраски растворов, содержащих ксиленоловый оранжевый, от pH: 1 — в присутствии La^{3+} ; 2 — без La^{3+}

Далее (как правило, комплексно) производят выбор интервала концентрации иона металла и реактива и выбор светофильтра (при использовании ФЭКов) или длины волны (на спектрофотометре) и толщины кюветы, стремясь получить линейную калибровку (т. е. зависимость D от концентрации металла) при минимально возможных концентрациях металла. При этом диапазон оптических плотностей должен быть 0,05—0,80.

Опишем выполнение этой работы на ФЭКе, указывая на особенности при применении спектрофотометра. Прежде всего подбирают способ составления типичного раствора для калибровки. С этой целью выбирают суммарный объем измеряемой пробы ($v_{\text{общ}} = 25-50$ мл) и составляют пробу следующим образом: объем v_1 буферного раствора; v_2 — раствора иона металла; v_3 — раствора реактива; v_4 — воды. При этом $v_{\text{общ}} = v_1 + v_2 + v_3 + v_4$, v_1 и v_3 должны быть постоянны, а v_2 и v_4 — изменяться друг за счет друга. Величины v_2 и v_3 подбирают таким образом, чтобы полученный раствор был явно окрашен и в то же время прозрачен. Измеряют его оптическую плотность в тонкой кювете ($\sim 0,2$ см) при разных светофильтрах и выбирают тот светофильтр, ко-

торый приводит к максимальному значению D . Вообще говоря, если ФЭК имеет всего 4 светофильтра, выбор можно сделать заранее, пользуясь правилом дополнительных цветов. Правильный выбор светофильтра ведет к повышению чувствительности методики. В случае спектрофотометра выбирают длину волны, соответствующую максимуму поглощения приготовленного раствора по сравнению с холостой пробой. Как для ФЭКа, так и для спектрофотометра холостая проба по значениям v_1 и v_3 должна совпадать с измеряемой иметь $v_2 = 0$, а $v_4 = v_{\text{общ}} - v_1 - v_3$.



Рис. 5. Нелинейный калибровочный график $D-c_M$
(или $\Delta D-c_M$)

Выбрав светофильтр и зная концентрацию иона металла в измеряемом растворе, вычисляют, во сколько раз можно уменьшить концентрацию, одновременно увеличив толщину кюветы, чтобы оптическая плотность полученного образца (а точнее, ΔD) оказалась равной 0,3—0,4. При таком расчете предполагают справедливость выражения $\Delta D = \text{const} \cdot c_M \sqrt{I}$.

Выбрав таким образом pH, светофильтр, толщину кюветы и примерную концентрацию иона металла, уточняют путем количественных измерений зависимость ΔD от pH, корректируют выбранный буфер и его количество, после чего готовят калибровочную серию растворов с переменным значением c_M , которое должно изменяться примерно в 10 раз; значения ΔD , измеренные против холостого раствора, должны быть заключены в интервале 0,05—0,80.

Если калибровочный график (зависимость ΔD от c_M) представляет собой прямую, то задание выполнено. Если же он криволинейный (рис. 5), то это может означать

неполное превращение иона металла в выбранных условиях в колориметрируемый комплекс или наличие побочных реакций. Чтобы избежать этого, можно испробовать следующие способы: увеличение концентрации реактива; переход в область меньших концентраций иона металла; увеличение рН. Однако, поскольку решения относительно c_m и рН уже принимались, практически дело сводится либо к увеличению концентрации реактива, либо к ограничению интервала c_m , в котором рекомендуется работать (в области приближенной линейности), либо к отказу от методики.

Практическое задание

Выяснить оптимальные условия колориметрического определения железа (III) с сульфосалициловой кислотой в кислой среде и построить градуировочный график для количественных измерений.

Необходимые реактивы: стандартный раствор железа, содержащий в 1 мл 0,1 мг Fe; 1 М раствор серной кислоты, 10%-ный раствор сульфосалициловой кислоты, 10%-ный раствор NH_3 .

Для построения градуировочного графика приготовить 5 эталонных растворов с содержанием железа от 0,05 до 0,3 мг в 50 мл, увеличивая содержание железа в каждом растворе на 0,05 мг.

Стандартный раствор, содержащий в 1 мл 0,1 мг железа (III), готовят следующим образом. Навеску 0,864 г прозрачных кристаллов железо-аммонийных квасцов марки х. ч. в мерной колбе на 1 л растворяют в воде, подкисленной 5 мл концентрированной H_2SO_4 , затем водой объем раствора доводят до 1 л.

4. Фотометрическое определение соотношения металл: лиганд в комплексе

4.1. Метод Остромысленского—Жоба (иначе говоря, метод изомолярных серий, метод непрерывных изменений), как и другие методы, рассматриваемые в этой работе, применяется при наличии в растворе единственного комплекса (или при его резком доминировании). Изомолярной серией будем называть растворы,

имеющие постоянную сумму концентраций $c_M + c_L = c$, но различное отношение $c_M : c_L$. Для их приготовления подготавливают исходные растворы компонентов с концентрациями c и сливают их в различных объемных соотношениях, сохраняя постоянной сумму объемов: $v_M + v_L = V$. При необходимости добавляют еще растворы буферного вещества и индифферентной соли для поддержания постоянными рН и I , так что общий объем ($v_{\text{общ}}$) оказывается постоянным. В этом случае концентрация компонентов в их исходных растворах должна быть $cv_{\text{общ}}/V$. Если обозначить v_L/V , т. е. долю раствора лиганда, через x , то

$$c_L = cx; \quad c_M = c(1-x)$$

и

$$c_L : c_M = v_L : v_M = x/(1-x).$$

Величина x изменяется от 0 до 1 и является обычной абсциссой для диаграммы «состав — свойство».

Найдем взаимосвязь между оптической плотностью раствора D и концентрацией комплекса M_pL_q в нем. В общем случае, если поглощают свет и комплекс, и компоненты (ион металла и лиганд), то

$$D = l(\epsilon_M [M] + \bar{\epsilon}_L [L] f + \epsilon_K [M_pL_q]). \quad (4.1)$$

Учитывая уравнения материального баланса

$$cx = c_L = [L] f + q [M_pL_q]; \quad (4.2)$$

$$c(1-x) = c_M = [M] + p [M_pL_q], \quad (4.3)$$

получаем

$$\begin{aligned} D &= l(\epsilon_M c_M + \bar{\epsilon}_L c_L) + l(\epsilon_K - p\epsilon_M - q\bar{\epsilon}_L) [M_pL_q] = \\ &= D_M + D_L + l\Delta\epsilon [M_pL_q]. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Обозначим $D_M = l\epsilon_M c_M$ и $D_L = l\bar{\epsilon}_L c_L$. По смыслу эти величины равны оптическим плотностям растворов, имеющих первый — $c_L = 0$ и ту же концентрацию металла, что и исследуемый раствор; второй — $c_M = 0$ и ту же концентрацию лиганда, что и исследуемый, и при том же рН, но не содержащий металл. В дальнейшем тексте мы часто будем использовать разности оптических плотностей двух типов.

Во-первых

$$\Delta D = D - D_L, \quad (4.5)$$

которую можно получить либо алгебраическим вычитанием D_L из D , либо непосредственно измерением изучаемого раствора против описанного выше «холостого» раствора с той же концентрацией лиганда. Обозначив

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\kappa} - p\varepsilon_M - q\varepsilon_L, \quad (4.6)$$

мы получаем

$$\Delta D = D_M + l\Delta\varepsilon[M_pL_q]. \quad (4.7)$$

Во-вторых, через ΔD^* обозначим разность оптических плотностей вида

$$\Delta D^* = D - D_M - D_L = D - D_{\text{адд}}, \quad (4.8)$$

так что

$$\Delta D^* = l\Delta\varepsilon[M_pL_q]. \quad (4.9)$$

Сумма $D_{\text{адд}} = D_M + D_L$ — так называемая аддитивная оптическая плотность — это D такого гипотетического раствора, в котором имеются и металл, и лиганд в тех же концентрациях и при том же pH, что и в исследуемом, но комплексообразования не происходит. Значение $D_{\text{адд}}$ можно измерить инструментально как суммарное поглощение двух последовательно расположенных кювет с холостыми растворами металла и лиганда, а в методе изомолярных серий используют то обстоятельство, что в точке $x=0$, $D_{\text{адд}} = D = D_M^0$, в точке $x=1$ $D_{\text{адд}} = D = D_L^0$, где $D_M^0 = l\varepsilon_M c$; $D_L^0 = l\varepsilon_L c$, а при промежуточных значениях x значения $D_{\text{адд}}$ лежат на прямой, проходящей через эти две точки:

$$D_{\text{адд}} = D_M^0 + (D_L^0 - D_M^0)x. \quad (4.10)$$

Типичная зависимость ΔD^* от x изображена на рис. 6.

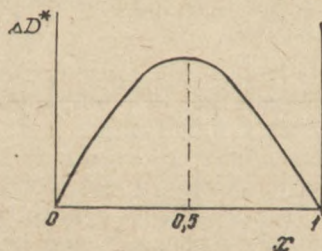


Рис. 6. Определение состава комплекса методом Остромысленского—Жоба

Из (4.9) следует, что ΔD^* прямо пропорциональна $[M_pL_q]$. Покажем, что положение максимума зависимо-

сти ΔD^* от x просто связано со значениями p и q . Для этого продифференцируем (4.2), (4.3) и уравнение з. д. м.

$$[M_p L_q] = \beta_{pq} [M]^p [L]^q$$

по x :

$$c = f \frac{d[L]}{dx} + q \frac{d[M_p L_q]}{dx};$$

$$-c = \frac{d[M]}{dx} + p \frac{d[M_p L_q]}{dx};$$

$$\frac{d[M_p L_q]}{dx} = \beta_{pq} [M]^{p-1} [L]^{q-1} \left\{ p [L] \frac{d[M]}{dx} + q [M] \frac{d[L]}{dx} \right\}, \quad (4.11)$$

приравняем $d[M_p L_q]/dx$ нулю, а (4.11), кроме того, разделим на $\beta_{pq} [M]^{p-1} [L]^{q-1}$:

$$c = f \frac{d[L]}{dx}; \quad (4.12)$$

$$-c = \frac{d[M]}{dx}; \quad (4.13)$$

$$p [L] \frac{d[M]}{dx} + q [M] \frac{d[L]}{dx} = 0. \quad (4.14)$$

Из (4.12) — (4.14) видно, что в точке экстремума должно соблюдаться равенство

$$p[L]f = q[M]. \quad (4.15)$$

Устраняя из (4.2) — (4.3) $[M_p L_q]$, получаем соотношение

$$pcx - qc(1-x) = p[L]f - q[M],$$

что в сочетании с (4.15) дает $px = q(1-x)$ и

$$\frac{q}{p} = \frac{x_{\max}}{1 - x_{\max}}, \quad (4.16)$$

т. е. условие, связывающее соотношение лиганд : металл в комплексе с величиной x в максимуме ΔD^* . Из равносильного (4.16) выражения

$$x_{\max} = \frac{q}{q+p}$$

следует, что соотношению 1:1 соответствует $x_{\text{макс}} = 0,5$; соотношению 1:2 — $x_{\text{макс}} = 0,67$; соотношению 1:3 — $x_{\text{макс}} = 0,75$.

При практическом применении метода изомолярных серий рекомендуется использовать несколько серий растворов с разными c и измерять поглощение при нескольких длинах волн или светофильтрах. Совпадение результатов указывает на правильность предположения о наличии в растворе единственного комплексного соединения, тогда как их расхождение, как правило, свидетельствует об образовании смеси комплексов.

Далеко не всегда процесс образования комплексного соединения M_pL_q проходит изолированно. Очень часто такой процесс сопровождается параллельно протекающими реакциями, причем возможны и такие случаи, когда реактив, используемый для получения окрашенного комплекса (т. е. M или L), расходуется одновременно на образование побочного продукта реакции. Поэтому метод изомолярных серий в общем случае дает не состав, а отношение коэффициентов, стоящих в уравнении суммарной реакции перед M и L . Это отношение совпадает с $p:q$ только в том случае, если образование комплекса не сопровождается побочными реакциями, связанными с расходом M или L .

4.2. Метод молярных отношений (метод насыщения) состоит в изучении зависимости ΔD (в этом случае ΔD — это разность оптических плотностей изучаемого раствора и «холостого» раствора, совпадающего с изучаемым по концентрации лиганда) от c_L/c_M при постоянной c_M . Значения ΔD можно получить или расчетным образом, измеряя отдельно оптические плотности исследуемых и «холостых» растворов против воды или бесцветных солевых растворов, или инструментально, измеряя каждый исследуемый раствор против соответствующего ему холостого.

При образовании единственного комплекса диаграммы типа кривой насыщения имеют обычно вид гиперболы, одна из ветвей которой асимптотически приближается к горизонтальной прямой ΔD_∞ , причем $\Delta D_\infty = \Delta \epsilon c_M / p$. Теоретические соображения, приводящие к этому выводу и показывающие одновременно способ определения отношения $p:q$ (по точке пересечения вет-

вей кривой насыщения или ее асимптот), приведены в работе 3.

Практические задания

4а. Провести спектрофотометрическое определение состава комплексного соединения кобальта (II) с нитрозо-R-солью (L) методом Остромысленского — Жоба.

Необходимые реактивы: буферный раствор с $\text{pH } 5,42$; эквимоллярные растворы с $c_{\text{Co}} = c_{\text{L}} = 10^{-3} \text{ М}$.

Измерить оптические плотности растворов с $\text{pH } 5,42$ (содержащих одинаковое количество буферного раствора) и с отношениями $c_{\text{Co}} : c_{\text{L}}$, равными $4:1, 2:1, 1:1, 1:1,5; 1:2; 1:4; 1:8$ и «чистых» растворов лиганда и соли металла с тем же pH . Измерения вести в кювете $l = 2 \text{ см}$ при $\lambda_1 = 530 \text{ нм}$ и $\lambda_2 = 570 \text{ нм}$. При работе на ФЭКе выбрать светофильтр.

Построить диаграмму «состав — свойство» и определить отношение $p : q$ в образующемся комплексе.

4б. Методом Остромысленского — Жоба провести определение состава комплекса тория с тороном (L).

Необходимые реактивы: 1 М раствор HCl ; эквимоллярные растворы $c_{\text{Th}} = c_{\text{L}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$.

Измерить оптическую плотность растворов, $0,5 \text{ М}$ по HCl и содержащих Th^{4+} и L в соотношениях $1:0,5; 1:1; 1:2; 1:3; 1:4; 1:5$, а также чистых растворов компонентов в $0,5 \text{ HCl}$. Предварительно измерить раствор $1:1$ против раствора, содержащего такую же концентрацию торона в $0,5 \text{ М HCl}$, и выбрать длину волны, соответствующую максимальной D .

4в. Методом Остромысленского — Жоба провести фотометрическое определение состава комплексных соединений, образуемых Fe^{3+} с молочной, винной или миндальной кислотами при $\text{pH } 2$ и $I = 0,1$.

Необходимые реактивы: растворы HCl с известными значениями p[H] при $I = 0,1$ для калибровки pH -метра в шкале p[H] , как в работе 2; 1 М раствор NaNO_3 ; раствор $0,05 \text{ М Fe(NO}_3)_3$ с $c_{\text{HNO}_3} = 0,025 \text{ М}$ и приготовляемый из него раствор $0,01 \text{ М Fe(NO}_3)_3$ с $c_{\text{HNO}_3} = 0,005 \text{ М}$ и $I = 0,1$; $0,05 \text{ М}$ растворы лигандов в форме кислот и приготовляемые из них $0,01 \text{ М}$ растворы лигандов с $c_{\text{HNO}_3} = 0,005 \text{ М}$ при $I = 0,1$; $0,1 \text{ М HNO}_3$ и $0,005 \text{ М HNO}_3$ с $I = 0,1$.

Измерить D и $p[H]$ растворов с соотношениями $c_{Fe}:c_L$, равными 0:10; 1:9; 2:8; 3:7; 4:6; 5:5; 6:4; 7:3; 8:2; 9:1 и 10:0 (суммарный объем 10 мл). Перед измерением D подогнать в каждом растворе $p[H]$ к заданному преподавателем значению с помощью вносимых капилляром концентрированных растворов HNO_3 и $NaOH$. Предварительно выбрать светофильтр или рабочую длину волны.

Аналогично выполняется работа по определению состава комплекса Fe^{3+} с салициловой и сульфосалициловой кислотой, но употребляются более разбавленные растворы Fe^{3+} и лиганда.

В качестве усложнения студентам поручается уточнить концентрацию исходных растворов лигандов путем рН-потенциометрического титрования щелочью и концентрацию исходного раствора Fe^{3+} путем трилометрического титрования при $70^\circ C$ и pH 2 с индикатором сульфосалициловой кислотой.

4г. Методом кривых насыщения провести фотометрическое определение состава комплексного соединения в системах Fe^{3+} с винной или молочной кислотой.

Необходимые реактивы: как в задании 4в. Порядок выполнения работы: с помощью концентрированных растворов $NaOH$ и HNO_3 , вносимых с помощью капилляров, подогнать pH раствора лиганда к pH раствора 0,01 М $Fe(NO_3)_3$. Приготовить 13 растворов с суммарным объемом каждого 10 мл, содержащих 3,5 мл 0,01 М раствора $Fe(NO_3)_3$ и переменные объемы (от 0 до 6,5 мл) 0,02 М раствора лиганда, а также необходимое количество (от 6,5 до 0 мл) 0,005 М раствора HNO_3 . При выбранном светофильтре по измерениям в кювете с $l = 1$ см измерить оптические плотности указанных растворов против воды (так как растворы лигандов бесцветны), построить и интерпретировать диаграмму $\Delta D - c_L/c_M$.

Аналогично, но с более разбавленными растворами выполняется работа по определению состава комплекса в системах Fe^{3+} с салициловой и сульфосалициловой кислотами. В качестве исходного раствора салициловой кислоты можно употреблять насыщенный раствор ее в 0,1 М $NaNO_3$, предварительно отфильтровав его и определив в нем концентрацию кислоты путем титрования.

4д. С помощью кривой насыщения определить состав комплексного соединения в системе церий (IV) — этилендиаминтетрауксусная кислота, $\text{H}_4\text{ЭДТА}$ при pH 2,7—3,0 и $I = 2,0$.

Так как церий (IV) является сильным окислителем, то наряду с быстрой реакцией комплексообразования происходит медленное окислительно-восстановительное взаимодействие между Ce^{4+} и лигандом, в результате которого оптическая плотность изменяется во времени. Как правило, сам Ce^{4+} , его гидролизованные формы и комплекс поглощают в одной и той же области длин волн. В условиях практически полного связывания Ce^{4+} в комплекс наблюдается линейность зависимости $\lg D$ — время, что указывает на первый порядок реакции окисления — восстановления относительно комплекса CeL . Эту линейную зависимость можно употреблять при избытке лиганда (а с некоторой погрешностью — и при избытке церия) для экстраполяции $\lg D$ на нулевое время. Экстраполированные значения D будем считать отражающими влияние только реакции комплексообразования и поэтому пригодными для построения кривой насыщения.

Необходимые растворы: 0,02М $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ с $\text{CH}_2\text{SO}_4 = 0,0375$ М и $I = 2$; 2 М раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ для создания ионной силы; 0,01 М раствор $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$ с $\text{CH}_2\text{SO}_4 = 0,0375$ М и $I = 2$; 0,0375 М раствор H_2SO_4 с $I = 2$; 0,5 М H_2SO_4 и калибровочные растворы HCl с известным $\text{p}[\text{H}]$ и $I = 2$ (NaCl).

Порядок выполнения работы. Для определения рабочей длины волны снимают спектр раствора $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ с прибавленным к нему эквимольным количеством $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$ ($\text{p}[\text{H}] = 2,7$; $I = 2$) против раствора $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ той же концентрации ($\text{p}[\text{H}] = 2,7$; $I = 2$) в области 240—420 нм, не обращая внимания на медленные изменения D во времени. Выбирают длину волны, соответствующую максимуму ΔD . При фотометрическом изучении системы подбирают подходящий светофильтр.

Помещая в кювету с $l = 1$ см переменные количества 0,01 М раствора $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$ (от 0 до 4,5 мл) и 0,0375 М H_2SO_4 (от 4,5 до 0 мл), а в последний момент перед измерением — $0,5 \pm 0,02$ М раствора $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ с $\text{CH}_2\text{SO}_4 = 0,0375$ М и $I = 2$, получают 13 кинетических кривых

D —время (τ). Используют либо отсчеты времени по секундомеру с одновременным измерением D на колориметре, либо запись D — τ с помощью самописца. Выбор методики зависит от скорости окислительно-восстановительного превращения окрашенного комплекса.

Перед использованием 0,01 М раствора $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$, содержащего серную кислоту, подгоняют его pH путем добавок микропипеткой концентрированных NaOH и H_2SO_4 таким образом, чтобы он был равен pH в подкисленном 0,02 М растворе $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. Оба эти раствора нестабильны во времени из-за возможности выпадения осадков $\text{H}_4\text{ЭДТА}$ и гидролизированных солей церия. Поэтому нужно использовать их в свежеприготовленном виде и работать при $p[\text{H}]$ не ниже 2,6. Концентрацию Ce^{4+} в его 0,02 М растворе следует проверять через каждые полтора—два часа титрованием солью Fe^{2+} в 1 М H_2SO_4 с индикатором ферроином.

После нахождения начальных оптических плотностей рабочих растворов путем экстраполяции прямых $\lg D$ — τ на $\tau = 0$ необходимо построить график D от c_L/c_M и определить состав образующегося в системе комплекса. Употреблять D вместо ΔD можно, так как растворы лиганда бесцветны.

5. Определение количества протонов в комплексе и его устойчивости фотометрическим методом

После определения соотношения металл: лиганд в одноядерном комплексе приступают к определению количества протонов в комплексе и его устойчивости. Обычно протоны входят в комплекс в составе протонированной формы лиганда. Если лиганд к протонированию не склонен, например является анионом сильной кислоты, можно проверку протонированности комплекса пропустить и сразу приступить к определению константы устойчивости. При этом удобно интерпретировать ту часть кривой насыщения, полученной методом молярных отношений (работа 4), для которой выполняется допущение $c_L \gg c_M$, т. е. $c_L/c_M \gg 1$. Концентрация комплекса ML_q , которую будем обозначать c_K , связана с константой устойчивости соотношением з. д. м.:

$$c_K = \beta_q (c_M - c_K) (c_L - qc_K)^q. \quad (5.1)$$

Пусть при $c_L \rightarrow \infty$ уравнение (4.7) приобретает вид

$$\Delta D_\infty = D_M + l\Delta\epsilon c_M, \quad (5.2)$$

где ΔD_∞ — асимптотическое значение, к которому стремится ΔD по мере увеличения концентрации лиганда; D_M — оптическая плотность изучаемого раствора при $c_L = 0$. Комбинируя (4.7) и (5.2), получаем уравнение, связывающее c_K с ΔD :

$$c_K = \frac{\Delta D - D_M}{\Delta D_\infty - D_M} c_M, \quad (5.3)$$

а подставляя его в (5.1) и приняв $c_L - qc_K \approx c_L$, так как $c_L \gg c_M > c_K$, получаем

$$\frac{\Delta D - D_M}{\Delta D_\infty - \Delta D} = \beta_q c_L^q. \quad (5.4)$$

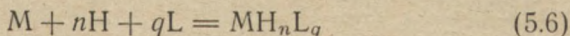
Прологарифмировав (5.4), получают уравнение

$$\lg \frac{\Delta D - D_M}{\Delta D_\infty - \Delta D} = q \lg c_L + \lg \beta_q, \quad (5.5)$$

которое линейно связывает $y = \lg \frac{\Delta D - D_M}{\Delta D_\infty - \Delta D}$ с $x = \lg c_L$.

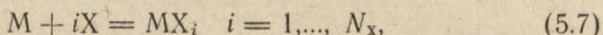
Угловой коэффициент (5.5) позволяет еще одним способом определить соотношение металл:лиганд в комплексе, а свободный член равен $\lg \beta_q$. Для расчета $\lg \beta_q$ нет смысла применять к уравнению прямой м.н.к., так как q по физическому смыслу должен быть целым. Правильнее определить q графически, округлить до ближайшего целого, после чего рассчитать $\lg \beta_q$ аналитически с использованием (5.5) и усреднить их.

Для определения числа протонов в комплексе с одновременным определением устойчивости последнего принимают спектрофотометрическое или фотометрическое изучение системы металл—лиганд при постоянном отношении концентраций этих компонентов ($c_L : c_M = r$) и переменном pH (метод D —pH)². Пусть при $pH = \text{const}$ установлено, что соотношение металл:лиганд в комплексе равно $1 : q$. Представим реакцию образования комплекса в виде



² Кумок В. Н. Ж. неорг. химии, 23, вып. 9, 2298 (1978).

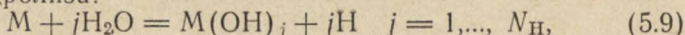
(заряды частиц не указаны). Рассмотрим побочные реакции комплексообразования катиона металла с анионами «индифферентной соли», с помощью которой создается ионная сила



так что

$$\beta_{iX} = [MX_i]/[M][X]^i, \quad (5.8)$$

и гидролиза:



так что

$$K_{hj} = [M(OH)_j]h^j/[M], \quad (5.10)$$

где β_i и K_{hj} — константы равновесия реакций (5.7) и (5.9) соответственно. С учетом этих реакций уравнение материального баланса по иону металла примет вид

$$\begin{aligned} c_M &= [M] + \sum M(OH)_j + \sum MX_i + [MH_nL_q] = \\ &= [M](F_X + w - 1) + [MH_nL_q]. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Здесь через F_X обозначена функция закомплексованности иона металла ионами индифферентной соли:

$$F_X = 1 + \sum \beta_{iX}[X]^i,$$

а через w — функция гидролиза:

$$w = 1 + K_{hj}h^{-j}.$$

Для расчета w достаточно знать pH и K_h ; для расчета F_X будем считать, что $c_X \gg c_M$ и поэтому $[X] = c_X$ для анионов сильных кислот или же $[X] = c_X/f_X$ — если X является анионом слабой кислоты и f_X — его функция протонизации.

Уравнение материального баланса по лиганду имеет вид

$$c_L = [L]f_L + q[MH_nL_q], \quad (5.12)$$

где f_L — функция протонизации лиганда L . Подставляя (5.11) и (5.12) в уравнение з. д. м.

$$R = \beta_1 B_n^q = \frac{[MH_nL_q]}{[M][H]^n[L]^q} = \frac{c_K(F_X + w - 1)f_L^q}{(c_M - c_K)h^n(c_L - qc_K)^q}, \quad (5.13)$$

получаем

$$R = \frac{c_K}{(c_M - c_K)(c_L - qc_K)^q} \cdot (F_X + w - 1)f_L^qh^{-n}. \quad (5.14)$$

Следующим этапом является замена концентрации комплекса в (5.14) через оптические плотности согласно (5.3). При этом следует учесть, что при рассмотрении гидролиза иона металла и его связывания с X при $c_X = \text{const}$ величину D_M следует определить не как $l\epsilon_M c_M$ (см. работа 4), а как $l\bar{\epsilon}_M c_M$, где средний коэффициент молярного поглощения $\bar{\epsilon}_M$ относится ко всем формам M, не включающим L, и однозначно зависит от pH. Для определения $D_M(\text{pH})$ при этом приходится измерять зависимость D «холостого» раствора, содержащего M и X, от pH. Для удобства представим $c_K = [MH_n L_q]$ в виде $c_K = \alpha c_M$, причем

$$\alpha = \frac{\Delta D - D_M(\text{pH})}{\Delta D_\infty - D_M(\text{pH})}. \quad (5.15)$$

Тогда из (5.14) следует

$$R = \frac{\alpha}{(1 - \alpha)(r - q\alpha)^q c_M^q} \cdot (F + w - 1) f_L^q h^{-n}. \quad (5.16)$$

Обозначим

$$\beta_{\text{эфф}} = \frac{\alpha}{(1 - \alpha)(r - q\alpha)^q c_M^q}. \quad (5.17)$$

Величина $\beta_{\text{эфф}}$ является по смыслу эффективной константой устойчивости «комплекса» при $\text{pH} = \text{const}$, т. е. величиной вида

$$\beta_{\text{эфф}} = c_K / c_{M_{\text{своб}}} c_{L_{\text{своб}}}^q. \quad (5.18)$$

Под $M_{\text{своб}}$ и $L_{\text{своб}}$ в (5.18) понимаются все формы M и L соответственно, в которых M и L не присутствуют одновременно.

Прологарифмировав (5.16), получаем

$$y = \lg(F + w - 1) f_L^q \beta_{\text{эфф}} = \lg R - np[\text{H}]. \quad (5.19)$$

Таким образом, построив прямую в координатах y — $p[\text{H}]$, можно определить $-n$ как ее угловой коэффициент и $\lg R$ — как свободный член. Рекомендуются определять n графически, округлять до целого, после чего вычислять $\lg R$ из (5.19) для каждой точки и усреднять эти значения.

Для успешного определения n и $\lg R$ описанным методом необходимо иметь возможность определения D_∞ или разности $D_\infty - D_L = \Delta D_\infty$, которые позволяют перейти

от D к a . В случае прочных комплексов и слабо гидролизующихся катионов металла значение ΔD_∞ достигается как асимптотическое значение в опытах при $c_L/c_M > q$ и высоком pH (рис. 7). Однако в случае малоустойчивых комплексов или легко гидролизующихся катионов метал-

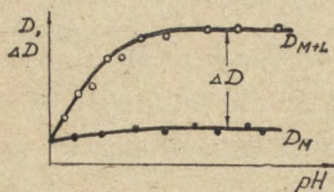


Рис. 7. Зависимость ΔD —pH при $c_L : c_M = \text{const}$

лов увеличение pH не позволяет достигнуть асимптоты на кривой ΔD —pH. Кроме того, с ростом pH часто наблюдается депротонирование комплекса MH_nL_q , т. е. нарушается предположение о наличии единственного комплекса. В этих случаях выход состоит в том, чтобы провести

изучение системы при постоянном pH и определить одновременно ΔD_∞ и $\beta_{\text{эфф}}$. Во-первых, это можно сделать методом молярных отношений: определить ΔD_∞ как асимптоту графика ΔD от c_L/c_M , а $\beta_{\text{эфф}}$ — согласно уравнению (5.5). После определения $\beta_{\text{эфф}}$ при нескольких значениях pH следует воспользоваться уравнением (5.19).

Если методом молярных отношений не удастся оценить ΔD_∞ как асимптоту графика ΔD — c_L/c_M , но известно, что отношение $M : L$ в комплексе $1 : 1$, можно использовать методику совместного определения $\beta_{\text{эфф}}$ и ΔD , предложенную Бенеси и Хильдебрандом³.

Преобразуем уравнение (5.1), положив $q = 1$, $c_M \gg c_L$, и поэтому $c_M - c_K \approx c_M$; заменим c_K из (4.9): $c_K = = c_L \Delta D^* / \Delta D_\infty^*$

$$\frac{\Delta D^*}{\Delta D_\infty^*} = \beta_1 c_M - \beta_1 c_M \frac{\Delta D^*}{\Delta D_\infty^*}. \quad (5.20)$$

Линеаризуем (5.20), разделив обе стороны на $\beta_1 c_M \Delta D^*$,

$$\frac{1}{\Delta D^*} = \frac{1}{\Delta D_\infty^*} + \frac{1}{\beta_1 \Delta D_\infty^*} \cdot \frac{1}{c_M}. \quad (5.21)$$

Построив линейную зависимость $1/\Delta D^*$ от $1/c_M$, определим значения $\beta_1 \Delta D_\infty^*$ из углового коэффициента и

³ Benesi H. A., Hildebrand J. H. J. Amer. Chem. Soc., 71, 2703 (1949).

ΔD_{∞}^* — из свободного члена; разделив первое из них на второе, получаем $\beta_{1эфф}$.

Во-вторых, значение $\beta_{эфф}$ можно определить по результатам изомолярной серии. В частности, при отношении $M:L$ в комплексе $1:1$ для любых двух точек этой серии справедливо ⁴

$$\beta_{эфф} = \frac{c'_K}{(c'_M - c'_K)(c'_L - c'_K)} = \frac{c''_K}{(c''_M - c''_K)(c''_L - c''_K)}. \quad (5.20)$$

Воспользовавшись уравнением (4.9) для выражения ΔD^* через $\Delta \varepsilon l$ и c_K , заменив c_M и c_L через cx и $c(1-x)$ соответственно, имеем уравнение

$$\begin{aligned} & \frac{\Delta D^{**}/\Delta \varepsilon l}{[c(1-x') - \Delta D^{**}/\Delta \varepsilon l](cx' - \Delta D^{**}/\Delta \varepsilon l)} = \\ & = \frac{\Delta D^{**}/\Delta \varepsilon l}{[c(1-x'') - \Delta D^{**}/\Delta \varepsilon l](cx'' - \Delta D^{**}/\Delta \varepsilon l)}, \end{aligned} \quad (5.21)$$

которое в явной форме решается относительно $\Delta \varepsilon l$:

$$\Delta \varepsilon l = \frac{1}{c} \left(\frac{\Delta D^{**} (\Delta D^{**})^2 - (\Delta D^{**})^2 (\Delta D^{**})}{\Delta D^{**} (x' - x'^2) + \Delta D^{**} (x'^2 - x')} \right)^{1/2}. \quad (5.22)$$

Зная $\Delta \varepsilon l$, из (5.21) легко вычислить $\beta_{эфф}$ и применить затем для оценки n и $\lg R$ (5.19). Аналогичные довольно громоздкие выражения можно вывести при других отношениях $M:L$ в комплексе.

Наконец, третий вариант состоит в таком преобразовании уравнения (5.14), которое позволило бы одновременно определить из зависимости $D-pH$ значения R и ΔD_{∞}^* . Один из возможных способов состоит в следующем: наложим на состав исследуемых растворов ограничение $c_M \gg c_L$, т. е. $[M] \approx c_M/(F_X + w - 1)$. Будем считать, что образуется комплекс MH_nL с соотношением $M:L = 1$, т. е. $q = 1$. Наконец, ограничимся рассмотрением случая, когда $D_M = 0$, т. е. катион металла, его гидролизированные формы и комплексы с X бесцветны. Скомбинируем при этих допущениях (5.14) с (5.3):

$$R = \frac{\Delta D}{\Delta D_{\infty} (c_L - \Delta D/\Delta D_{\infty})} (F_X + w - 1) f_L h^{-n}$$

⁴ Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. — Л.: Химия, 1972, с. 202.

и линеаризуем это выражение в виде

$$y = (F_x + w - 1) f_L h^{-n} = R c_L \Delta D_{\infty} \cdot \frac{1}{\Delta D} - R. \quad (5.25)$$

Для расчета значений y в (5.25) необходимо либо знать, либо задать в качестве пробного значение n , тогда из линейного графика y от $1/\Delta D$ определяются произведения $R c_L \Delta D_{\infty}$ и $R = \beta_{1n} B_n$; так как c_L и B_n известны, из них можно вычислить ΔD и β_{1n} . Если n — заранее неизвестная величина, можно построить графики вида (5.25) при нескольких пробных значениях n и выбрать из них «наиболее линейный».

В табл. 25—27 приведены некоторые значения $\lg K_h$, $\lg \beta_{ix}$ и $\lg B_i$.

Практические задания

При 25° и $I = 0,1$ изучить фотометрическим методом зависимости D — pH ; определить число протонов в комплексе и его константу устойчивости в следующих системах:

Fe^{3+} — винная кислота

Необходимые реактивы: 0,01М раствор $Fe(NO_3)_3$, имеющий $I=0,1$ и $c_{HNO_3}=0,0025$ М; нейтрализованный до pH 6 0,02 М раствором кислоты с $I=0,1$; указанные выше растворы готовят из 0,05М растворов $Fe(NO_3)_3$ и винной кислоты. Кроме того, необходимы 0,05 М раствор HNO_3 и 0,02 М $NaOH$ с $I=0,1$ и 0,1 М раствор $NaNO_3$, а также калибровочные растворы HCl с $I=0,1$ и с известными $p[H]$, описанные в работе 2.

Порядок выполнения работы. Подбирают необходимый светофильтр; по растворам HCl калибруют стеклянный электрод.

Измеряют зависимость D от $p[H]$ в двух сериях растворов. Первую серию (15 проб) готовят сливанием 3,5 мл 0,01 М подкисленного раствора $Fe(NO_3)_3$ с $I = 0,1$; 1,75 мл 0,02 М нейтрализованного раствора лиганда с $I = 0,1$ и переменного количества 0,02 М растворов щелочи или кислоты с 0,1 М раствором $NaNO_3$ так, чтобы общий объем составлял 10 мл. Значения $p[H]$ смесей должны лежать в интервале $1,8 \div 4,0$; нуж-

но следить, чтобы гидролиз Fe^{3+} не привел к выпадению осадка.

Вторая серия готовится так же, но вместо раствора лиганда берут равный объем 0,1 М NaNO_3 . Измеряя D растворов этой серии, получают зависимость $D_{\text{м}}(\text{pH})$.

Поскольку растворы лиганда при всех pH бесцветны, то в качестве «холостых» растворов при измерении D в обеих сериях можно использовать воду, приравнивая ΔD и D . Обработку результатов проводят, как описано в теоретической части работы. Соотношение $\text{M}:\text{L}$ в комплексе принимают 1:1. Считают, что в винной кислоте способна к диссоциации одна спиртовая группа, причем pK для нее (т. е. $\lg B_1$) условно приравнивают к 16,0. Остальные значения $\lg B_i$ рассчитывают по формулам $\lg B_2 = \lg B'_1 + 16$, $\lg B_3 = \lg B'_2 + 16$, где значения $\lg B'_1$ и $\lg B'_2$ — это логарифмы констант протонизации тартрат-иона L^2 , приведенные в табл. 27, где учтена только диссоциация карбоксильных групп.

Аналогично выполняется работа с системой Fe^{3+} —миндальная кислота, с той разницей, что сливаемые растворы таковы: 0,025 М $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, содержащий 0,006 М HNO_3 и имеющий $I=0,1$; 0,25 М нейтрализованный раствор лиганда с $I=0,1$. Изменяют $\text{p}[\text{H}]$ измеряемых растворов в интервале $1,8 \div 3,5$. Значения $\lg B_i$, приведенные в табл. 27, учитывают диссоциацию гидроксильной группы, так что их коррекция не нужна. При работе с системами Fe^{3+} — салициловая или сульфосалициловая кислота применяют гораздо более разбавленные растворы: $2 \cdot 10^{-3}$ М раствор $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, содержащий $2,5 \cdot 10^{-3}$ М HNO_3 и имеющий $I=0,1$; $2 \cdot 10^{-3}$ М нейтрализованный раствор лиганда с $I=0,1$. Коррекция значений $\lg B_i$, приведенных в табл. 27, тоже не нужна; протонизацию сульфогруппы у сульфосалициловой кислоты можно не учитывать.

Ce^{4+} -нитрилотриуксусная кислота при $I=2$.

В этой системе образуется комплекс $\text{M}:\text{L} = 1:1$, но кроме комплексообразования идет окислительно-восстановительное взаимодействие. Поэтому для определения числа протонов в комплексе и его устойчивости нужно использовать значения D , экстраполированные в координатах $\lg D$ — τ на нулевое время.

Необходимые реактивы: 0,025 М раствор $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ с $I = 2,0$ (NaNO_3), содержащий 0,1 М HNO_3 ; 0,002 М раствор лиганда с $I = 2,0$; 0,02 М раствор NaNO_3 и 0,05 М раствор HNO_3 с $I = 2,0$; 6,0 М раствор NaNO_3 или NH_4NO_3 для создания ионной силы.

Как и ранее, готовят две серии опытов. Растворы первой серии готовят так: в сосуд-смеситель (рис. 8), имеющий три отростка, вносят в разные отростки 6 мл 0,002 М раствора лиганда, 0,5 мл 0,025 М $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ и переменные количества растворов NaOH , HNO_3 и NaNO_3 с необходимой ионной силой. Эти переменные количества подбирают так, чтобы после смешения pH изменялся в интервале $2 \div 4$, а суммарный объем составлял 10 мл. Момент переворачивания сосуда и смешения растворов считается началом реакции (пуск секундомера!). Часть смеси быстро вливают в подготовленную оптическую кювету и измеряют D во времени, получая кинетическую кривую $D-\tau$. Экстраполяцией линейных зависимостей $\lg D-\tau$ находят значения D_0 для равновесной системы.



Рис. 8. Сосуд - смеситель конст-рукции Бударина

Вторую серию готовят аналогично, но раствор лиганда заменяют раствором индифферентной соли с $I=2$; так как D растворов от времени в этом случае практически не зависит (если нет медленно идущих процессов гидролиза), смешение ведут в обычных сосудах. Концентрацию Ce^{4+} в его 0,02 М растворе определяют несколько раз в ходе приготовления растворов, титруя его 0,02 М раствором железа (II) в 1 М серной кислоте с индикатором ферроином. Концентрацию лиганда уточняют pH-потенциометрически, титруя его раствором щелочи (отдельно оттитровываются две ступени диссоциации).

Аналогично исследуют систему Ce^{4+} с этилендиаминтетраацетатом при $I = 2,0$ на сульфатном фоне. Необходимы 0,01 М раствор $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ с $I = 2,0$, содержащий 0,05 М H_2SO_4 ; 0,01 М раствор трилона Б, т.е. $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$ с $\text{pH} \sim 6$ и $I = 2$; 2 М раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ для создания

ионной силы и 0,67 М раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, имеющий $I = 2,0$. Растворы первой серии готовят, сливая 0,75 мл 0,01 М $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$ с переменным количеством H_2SO_4 , NaOH или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (все растворы с $I = 2,0$) и впрыскивая 0,75 мл 0,01 М раствора $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ так, чтобы общий объем был 5 мл. Значения D экстраполируют на нулевое время в координатах $\lg D - \tau$. Концентрацию лиганда уточняют комплексонометрическим титрованием солью цинка.

В обеих работах с Ce^{4+} считают, что отношение $M : L$ в комплексе составляет 1 : 1.

56. При 25° и $I = 0,1$ спектрофотометрическим методом определить число протонов в комплексе и его устойчивость для следующих систем:

$\text{La}^{3+}(\text{Y}^{3+}, \text{Lu}^{3+}, \text{Sc}^{3+})$ — ксиленоловый оранжевый (H_6L); комплекс состава 1 : 1.

Необходимые реактивы: $1,65 \cdot 10^{-4}$ М свежеприготовленный раствор $\text{Na}_2\text{H}_4\text{L}$ с $I = 0,1$; 0,01 М растворы $\text{M}(\text{ClO}_4)_3$, содержащие 10^{-4} М HClO_4 и имеющие $I = 0,1$; 0,05 М растворы HClO_4 и NaOH с $I = 0,1$; 0,5 М раствор HClO_4 и 0,1 М раствор NaClO_4 .

Для нахождения рабочей длины волны измерить в интервале 400—650 нм спектры следующих растворов: $3,30 \cdot 10^{-5}$ М лиганда + $1,65 \cdot 10^{-5}$ М Sc^{3+} при рН 2 и $3,30 \cdot 10^{-5}$ М лиганда + $1,65 \cdot 10^{-5}$ М La^{3+} при рН 5 против раствора $3,30 \cdot 10^{-5}$ М лиганда при том же рН (все растворы при $I = 0,1$). Выбрать длину волны, при которой ΔD максимальна.

Для получения зависимости $\Delta D - \text{pH}$ приготовить из исходных 15 растворов с общим объемом 25 мл, у которых $c_L = 3,30 \cdot 10^{-5}$ М и $c_M = 1,65 \cdot 10^{-5}$ с переменным рН. В случае Sc^{3+} интервал рН должен охватывать 1,7—2,5 (и значения $\text{p}[\text{H}]$ можно не измерять, а вычислять по количеству кислоты, содержащейся в растворе); в случае лантана $3,0 < \text{p}[\text{H}] < 5,5$. До метки в мерных колбах смеси доводить 0,1 М NaClO_4 . Вторую серию растворов, не содержащую ионов изучаемого металла, приготовить аналогично. Измерить для всех растворов D при рабочей длине волны и $\text{p}[\text{H}]$.

Рассчитать значения ΔD для растворов первой серии, вычитая из измеренных D интерполированные на нужное $\text{p}[\text{H}]$ D_L растворов второй серии. Поскольку растворы изучаемых металлов бесцветны, $D_M = 0$.

Fe^{3+} — феррон (7-иод-8-оксихинолин-5-сульфокислота) при $I = 0,1$ (комплекс 1:2).
Необходимые реактивы: $1,25 \cdot 10^{-3}$ М раствор FeCl_3 с $I = 0,1$, содержащий $2 \cdot 10^{-3}$ М HCl ; $1,25 \cdot 10^{-3}$ М раствор лиганда с $I = 0,1$; 1,0 М раствор NaCl для создания ионной силы; 0,1 М HCl и 0,02 М NaOH с $I = 0,1$.

Порядок выполнения работы: приготовить 10—12 растворов общим объемом 25 мл каждый, имеющих $c_{\text{Fe}} = 1,25 \cdot 10^{-4}$ М, $c_L = 2,5 \cdot 10^{-4}$ М и переменные значения рН в интервале $1,8 \div 3,0$, создаваемые различными количествами $\text{HCl}(\text{NaOH})$. При длине волны в интервале 595—630 нм, где поглощает только комплекс, измерить зависимость D от $p[\text{H}]$ указанных растворов.

Содержание феррона в его $1,25 \cdot 10^{-3}$ М растворе уточняют рН-потенциометрически титрованием бескарбонатной щелочью, а содержание Fe^{3+} — трилометрическим титрованием в присутствии сульфосалициловой кислоты в качестве индикатора при $p\text{H} = 2$ и 70°C .

Как правило, зависимость $D-p[\text{H}]$ в этой работе не имеет асимптомы со стороны высоких рН, так как ее приходится ограничить кислой областью из-за гидролиза Fe^{3+} . Поэтому нужно использовать методику расчета, не требующую независимой оценки D_∞ . Приведем упрощенный по сравнению с (5.25) вариант такой методики.

Пусть поглощает только комплекс MH_nL_2 и $c_L = 2c_M$. Обозначив произведение $\epsilon_{\text{KL}}c_M$ через D_K , получим

$$[\text{MH}_n\text{L}_2] = \frac{D}{D_K} c_M;$$

$$[\text{M}] = c_M - [\text{MH}_n\text{L}_2] = c_M (D_K - D)/D_K;$$

$$[\text{L}] = (c_L - 2[\text{MH}_n\text{L}_2])/f = 2c_M (D_K - D)/D_K f,$$

где f — функция протонизации лиганда. Тогда

$$R = \frac{[\text{MH}_n\text{L}_2]}{[\text{M}][\text{H}]^n[\text{L}]^2} = \frac{1}{h^n} \frac{DD_K^2 f^2}{4c_M (D - D_K)^3}. \quad (5.26)$$

Обозначим постоянную $4c_M R/D_K^2$ через α^3 и преобразуем (5.26) в вид

$$\alpha^3 = \frac{Df^2}{h^n (D - D_K)^3}. \quad (5.27)$$

После линеаризации получаем

$$y = (Df^2 h^{-n})^{1/3} = \alpha D_K - \alpha D, \quad (5.28)$$

что позволяет, подобрав n так, чтобы график y от D получился линейным, оценить D_K и R .

6. Изучение устойчивости комплексных соединений методом растворимости

6а. Растворимость соли M_xL_y в растворе с одноименным ионом.

Растворимость осадка M_xL_y в присутствии соли, содержащей одноименный анион, зависит от концентрации последнего. Из соотношения

$$c_M = [M] F = PP^{1/x} [L]^{-y/x} F, \quad (6.1)$$

где F — функция закомплексованности

$$F = 1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n,$$

следует, что до тех пор, пока в системе доминируют комплексы ML_i с $i < y/x$, т. е. катионные (заряженные положительно), значение c_M уменьшается с ростом $[L]$. Одновременно с этим мы переходим в область доминирования комплексов со все большими значениями $[L]$. Если существует комплекс с $i = y/x$, т. е. нейтральный, то его концентрация является постоянной и определяет тот минимум, ниже которого значение c_M опуститься не может. При дальнейшем увеличении $[L]$ начинается область доминирования анионных комплексов с $i > y/x$, концентрации которых с увеличением $[L]$ растут и, следовательно, растворимость повышается.

В качестве примера запишем уравнение (6.1) для растворения $PbCl_2$ в хлоридных растворах:

$$L = c_{Pb} = PP \left(\frac{1}{[Cl]^2} + \frac{\beta_1}{[Cl]} + \beta_2 + \beta_3 [Cl] + \dots \right). \quad (6.2)$$

Из (6.2) видно, что растворимость не может стать меньше, чем концентрация комплекса 1:2, $[PbCl_2] = PP\beta_2$.

Пусть в системе, содержащей соль M_xL_y и избыток лиганда, образуются комплексы состава 1:1 и 1:2. Запишем для такой системы уравнения материального баланса, считая, что L — анион сильной кислоты:

$$c_M = [M] + [ML] + [ML_2]; \quad (6.3)$$

$$c_L = c_L^0 + \frac{y}{x} c_M = [L] + c_M \bar{n},$$

где c_L^0 — концентрация лиганда в растворе до растворения в нем соли, $\bar{n}$ — функция образования

$$\bar{n} = (c_L - [L]) / c_M,$$

а x и y — стехиометрические коэффициенты в формуле соли. Умножим обе стороны (6.3), представленного в виде (6.1), на $[L]^{y/x}$ и введем функцию $G([L])$:

$$G = \overline{PR}^{1/x} F = c_M [L]^{y/x}, \quad (6.4)$$

которая может быть выражена через общие константы устойчивости β_1 и β_2 и концентрацию свободного лиганда:

$$G = \overline{PR}^{1/x} F = \overline{PR}^{1/x} + \overline{PR}^{1/x} \beta_1 [L] + \overline{PR}^{1/x} \beta_2 [L]^2 \quad (6.5)$$

Константы устойчивости с помощью функции G можно рассчитать итеративным образом:

п0. Полагают все $\bar{n}_i = 0$.

п1. Вычисляют $[L]_i = c_{Li} - \bar{n}_i c_{Mi}$.

п2. Вычисляют для каждой i -й точки кривой растворимости G_i по уравнению (6.7).

п3. Графически находим коэффициенты $\overline{PR}^{1/x}$, $\overline{PR}^{1/x} \beta_1$ и $\overline{PR}^{1/x} \beta_2$ в уравнении (6.8): $\overline{PR}^{1/x}$ — как результат экстраполяции (6.8) на $[L] = 0$; $\overline{PR}^{1/x} \beta_1$ и $\overline{PR}^{1/x} \beta_2$ — как результаты экстраполяции на $[L] = 0$ функций

$$\psi_1 = (G - \overline{PR}^{1/x}) / [L]$$

и

$$\psi_2 = (\psi_1 - \overline{PR}^{1/x} \beta_1) / [L]$$

соответственно. Вычисляют β_1 и β_2 .

п4. Вычисляют для каждой точки кривой растворимости

$$\bar{n}_i = \frac{\beta_1 [L]_i + 2\beta_2 [L]_i^2}{1 + \beta_1 [L]_i + \beta_2 [L]_i^2}.$$

Если эти значения $\bar{n}_i$ сильно (более чем на 5%) отличаются от полученных на предыдущем этапе расчета, переходят к п1 и выполняют очередную итерацию (п1—п4). Если же новые значения $\bar{n}_i$ близки к старым, считают, что значения β_1 и β_2 найдены.

6б. Растворимость солей слабых кислот в кислотах.

Если растворимость соли очень низка и к тому же ион металла сильно гидролизует, то данные по растворимости зачастую являются единственными, при помощи

которых можно судить о комплекссообразовании в системе. При этом приходится работать в столь кислых растворах, что расчетные значения $p[H]$ могут оказаться более точными, чем измеренные стеклянным электродом.

Задача сильно упрощается, если состав соли ML и не нужно учитывать никаких комплексов, кроме $[ML]^0$. Тогда из уравнений $c_M - [ML] = [M]w$; $(c_L - [ML]) = [L]f$; $PP = [M][L]$; $[ML] = PP\beta_1 = k$ и $c_M = c_L$ получается соотношение

$$(c_M - k)^2 / fw = PP. \quad (6.6)$$

Линеаризуя его, получаем

$$L = c_M = \sqrt{PP} \sqrt{fw} + k. \quad (6.7)$$

По графику L от $\sqrt{fw}$ определяем $\sqrt{PP}$ как угловой коэффициент и $k = PP\beta_1$ — как свободный член; вычисляем PP и β_1 . Следует иметь в виду, что величины $\sqrt{fw}$ обычно содержат значительные ошибки, поэтому статистическая обработка (6.7) требует, как правило, применения конфлюентного анализа или специально выбранных вариантов взвешенного м. н. к.

Для расчета fw необходимо в каждом насыщенном растворе кроме растворимости измерять $p[H]$ или же использовать метод последовательных приближений для решения уравнения

$$c_H = h + (c_M - c_K)(\bar{N} - \bar{n}_{OH}) \quad (6.8)$$

совместно с уравнениями (6.7) и

$$\bar{N} = \Sigma i B_i h^i / f; \quad \bar{n}_{OH} = \Sigma i K_{hi} h^{-i} / w$$

относительно h .

При использовании метода наиболее грубой ошибкой в постановке задачи является пренебрежение концентрацией протонированных комплексов. Если учесть наличие MHL с константой кислотной диссоциации $K_{дисс}$, то вместо (6.7) получается

$$L = \sqrt{PP} \sqrt{fw} + kh / K_{дисс} + k. \quad (6.9)$$

Коэффициенты этого уравнения в принципе можно было бы найти с помощью м. н. к., однако наличие погрешностей в аргументах и взаимная коррелированность $\sqrt{fw}$ и h делают решение такой задачи ненадежным.

Практическое задание

6 а. По данным о растворимости $PbCl_2$ в растворах KCl различной концентрации определить $ПР$, β_1 и β_2 (в целях упрощения задачи наличием комплексов $PbCl_i$ с $i > 2$ пренебрежем). Измерения проводить при $I = 0,05$, создаваемой нитратом калия, и при $25^\circ C$.

Необходимые реактивы: соль $PbCl_2$, 1 М раствор KCl , 0,005 М раствор трилона Б; аммиачно-аммонийный буфер с pH 8—10; 1 М раствор KNO_3 ; индикатор хромоген черный ЕТ—00; сегнетова соль (калий-натрий виннокислый).

Порядок выполнения работы: приготовить по 50 мл растворов $K(NO_3, Cl)$ с $I = 0,5$ и различной концентрацией KCl . Насытить эти растворы $PbCl_2$, встряхивая их с этой солью в термостате 5—6 ч. при $25^\circ C$. Отделив насыщенный раствор от донной фазы, определить в нем концентрацию свинца трилометрическим гитрованием (см. прил. 1).

Результаты эксперимента представить в форме табл. 3. По этим данным провести расчет $ПР$, β_1 и β_2 , оформляя каждую итерацию в виде табл. 4.

Таблица 3

Схема представления исходных данных при определении устойчивости хлоридных комплексов свинца методом растворимости

($I \approx$; $c_{\text{трилона}} =$)

c_{Cl}^0	Объем аликвоты, мл	$v_{\text{трилона}}$, мл	c_M	$c_{Cl} = c_{Cl}^0 + 2c_M$

6 б. При $25^\circ C$ методом растворимости в 0,1 М $(H, Na)ClO_4$ определить константы устойчивости β_1 комплекса ML и $ПР$ одной из следующих солей: нитрилотриацетат лантана $LaL \cdot 3H_2O$; цитрат лантана $LaL \cdot 3H_2O$; аконитат лантана $LaL \cdot 3H_2O$; тартрат кальция $CaL \cdot 4H_2O$; оксалат кальция $CaC_2O_4 \cdot H_2O$; ферронат марганца $MnL \cdot 6H_2O$; ферронат кобальта $CoL \cdot 6H_2O$.

Необходимые реактивы: десять 0,1 М растворов (H, Na)Cl с c_{HCl} , изменяющейся в интервале $0 \div 0,02$ М; 0,005 М раствор трилона Б; аммиачный буфер с рН 8—10; уротропин; индикаторы хромоген черный ЕТ—00 и ксиленоловый оранжевый; стандартные буферные растворы с рН 1,68; 2,40; 2,80; 3,20; 3,56; 3,80; 4,01; 6,86 и 7,01; 0,002 М раствор HCl с $I=0,1$ ($p[\text{H}]=2,70$); твердые соли.

Таблица 4

Схема представления данных при расчете β_1 , β_2 и ПР методом Ледена на каждой i -й итерации

c_M	c_{Cl}	$\bar{n}^{(i)}$	$[\text{Cl}]^{(i)}$	G	ψ_1	ψ_2	$\bar{n}^{(i+1)}$

$$\text{ПР}^{(i)} = \quad ; \beta_1^{(i)} = \quad ; \beta_2^{(i)} =$$

Порядок выполнения работы: провести синтез примерно 2 г необходимой соли; выполнить анализ ее; подобрать и проверить методику количественного определения М или L в насыщенном растворе.

Путем встряхивания 0,1 М растворов (H, Na) Cl с донной фазой в термостате при 25°C получить насыщенные растворы. За достижением равновесия следить, измеряя во времени рН того из них, в котором $c_{\text{HCl}} = 0,01$ М. При растворении в каком-либо из растворов всего взятого количества донной фазы добавлять новые порции ее. Насыщенные растворы отфильтровать при 25°C, измерить в них $p[\text{H}]$, настроив рН-метр по буферу 4,01 и калибруя стеклянный электрод по буферным растворам и 0,002 М раствору HCl с $p[\text{H}] = 2,70$ (см. работу 1).

Определить в насыщенных растворах содержание иона металла трилонометрическим титрованием.

Произвести обработку полученных результатов по уравнению (6.7); вычислить ПР и β_1 . При расчете использовать невзвешенный м.н.к. (упрощение!).

6 в. По данным о растворимости пирофосфатов тория или церия (IV) в 0,1 М (Н, Na)Cl при 25°С определить константу устойчивости комплекса ML и PP соли.

В отличие от работы 6 б в насыщаемых растворах значение c_H должно изменяться в пределах 0,005—0,080 М; $p[H]$ насыщенных растворов не измеряют, а вычисляют методом последовательных приближений. Поскольку ион Se^{4+} сильно гидролизует даже в таких кислых растворах, система уравнений для него модифицируется с учетом гидролиза и закомплексованности с анионом среды X:

$$L = \sqrt{PP} \sqrt{f(F_x + w - 1)} + k, \quad (6.10)$$

где w — функции гидролиза $w = 1 + \sum K_{hi} h^{-i}$; F_x — функция закомплексованности катиона анионом среды (X): $F_x = 1 + \sum \beta_{ix} [X]^i$. Значения $\lg \beta_{ix}$ приведены в табл. 26, $\lg K_h$ — в табл. 25.

Материальный баланс по ионам водорода приобретает вид

$$c_H = h + \bar{N}(L - k) - \bar{n}_{OH}(L - k), \quad (6.11)$$

где $\bar{n}_{OH}$ — средняя степень гидролиза с учетом F_x :

$$\bar{n}_{OH} = \sum i K_{hi} h^{-i} / (F_x + w - 1). \quad (6.12)$$

Порядок оценки $p[H]$ таков: задать начальные оценки $\bar{n}_{OH}$ и $\bar{N}$ для каждой точки ($\bar{N}$ в интервале 3—4; $\bar{n}_{OH} \approx 0$ для тория и 1—2 для церия), вычислить h из (6.11), произведение $\sqrt{f(F_x + w - 1)}$; определить коэффициенты уравнения (6.10) и его свободный член $k = \beta_1 PP$ подставить в (6.11). Снова повторить весь цикл расчетов с новыми $\bar{N}$ и $\bar{n}_{OH}$ и так далее до сходимости.

6 г. При 25°С по данным о растворимости цитрата лантана $LaL \cdot 3H_2O$ в растворах Na_3L различной концентрации с $I = 0,1$ определить константы устойчивости комплексов LaL и LaL_2^{3-} , а также PP соли.

Необходимые реактивы: 10 растворов Na_3L с $I = 0,1$ и концентрацией цитрата 0—0,05 М; 1 М раствор NaCl для создания ионной силы; 0,005 М трилон Б; аммиачно-аммонийный буфер с pH 8—10; хромоген черный ET—00.

Порядок работы, как в задании 6 а. При расчете пренебречь гидролизом лантана; считать f для цитрата рав-

ной единице. Результаты эксперимента и расчета представить в форме табл. 3, 4 соответственно.

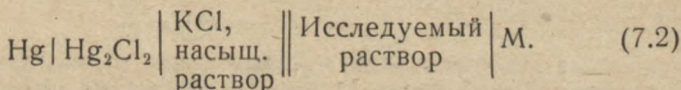
7. Определение констант устойчивости комплексов методом потенциометрии с ртутным электродом

Потенциометрически можно измерить равновесную концентрацию не только ионов водорода, но и некоторых катионов металла и лигандов. Равновесные концентрации ионов металлов $[M^{n+}]$ измеряют с помощью электродов первого рода, потенциал которых выражается уравнением Нернста:

$$E = E_1^0 + \frac{\theta}{n} \lg [M^{n+}], \quad (7.1)$$

где E_1^0 — стандартный электродный потенциал; $\theta = RT/F$ — коэффициент, равный 59,158 мВ при 25°C (см. табл. 24). В роли электродов первого рода по отношению к ионам Ag^+ , Hg^{2+} и некоторым другим используют соответствующие металлы; по отношению к Bi^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} и др. — амальгамы, по отношению к Cu^{2+} , Ga^{3+} , Li^+ , K^+ , Na^+ , Rb^+ , Cs^+ — амальгамные капающие электроды. Кроме того, концентрации большого числа катионов в последнее время стало возможным измерять с помощью катионочувствительных стеклянных и мембранных электродов.

При исследовании комплексообразования указанных катионов методом потенциометрии с металлическим электродом часто используют цепи с переносом, применяя один из стандартных полуэлементов с фиксированным потенциалом E_{II} , например насыщенный каломельный:



В выражение для эдс цепи с переносом входит диффузионный потенциал E_j :

$$E = E_1^0 - E_{II} + \frac{\theta}{n} \lg [M^{n+}] + E_j = E^0 + \frac{\theta}{n} \lg [M^{n+}] + E_j. \quad (7.3)$$

Этот потенциал возникает в области жидкостного соединения между изучаемым раствором и раствором в полуэлементе сравнения. Его величина не вполне постоянна, по оценке Шварценбаха, она приблизительно пропорциональна h — концентрации ионов водорода:

$$E_j = ah, \quad (7.4)$$

причем коэффициент пропорциональности зависит от конструкции мостика, осуществляющего контакт между растворами. Как величину E° , так и коэффициент a в (7.3) — (7.4) определяют с помощью растворов, в которых $c_L = 0$ и $c_M = [M]\omega$, т. е. свободных от лигандов. С этой целью измеряют потенциал и $p[H]$ в растворах с известными c_M и представляют (7.3) в виде, линейном относительно h :

$$y = E - \frac{\theta}{n} \lg(c_M/\omega) = E^\circ + ah. \quad (7.5)$$

Графически или с помощью м.н.к. определяют коэффициенты этого уравнения.

Определив с помощью электрода первого рода равновесную концентрацию иона металла в присутствии лиганда и зная c_M (в дальнейшем ион металла считается негидролизированным), вычисляют функцию закомплексованности для каждого исследуемого раствора:

$$F = c_M/[M] = 1 + \sum \beta_i [L]^i. \quad (7.6)$$

Чтобы рассчитать константы устойчивости, нужно знать $[L]$; для их оценки применяют метод последовательных приближений (метод Ледена), аналогичный тому, который использован в работе 6:

п0. Задают начальные приближения функции образования $\bar{n}$, например принимают во всех точках $\bar{n} = 0$.

п1. Оценивают $[L]$ по уравнению

$$[L] = (c_L - c_M \bar{n})/f. \quad (7.7)$$

п2. Графически или методом м.н.к. вычисляют коэффициенты уравнения (7.6), т. е. «текущие оценки» для констант равновесия; с их помощью оценивают новые значения $\bar{n}$:

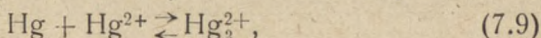
$$\bar{n} = \sum i \beta_i [L]^i / f. \quad (7.8)$$

п3. Если новые $\bar{n}$ мало отличаются от старых (не более чем на 2%, например), считают поиск констант равно-

весия законченным, в противном случае переходят к п. 1, и повторяют весь расчет сначала.

Как для расчета f в уравнении (7.7), так и для оценки слагаемого αh при расчете $[M]$ из (7.3) необходимо наряду с E измерять $p[H]$ растворов.

Метод сильно упрощается, если в широком интервале концентраций доминирует единственный комплекс, как это часто имеет место при изучении высокодентатных лигандов. С другой стороны, применение ртутного электрода связано с некоторыми особенностями, вызванными тем, что Hg^{2+} реагирует с металлической ртутью электрода, в результате чего устанавливается равновесие



константа равновесия которого q при 25° равна 85,3. За счет растворения металлической ртути концентрация Hg^{2+} уменьшается, в то же время в растворе появляется новый комплексообразователь — ионы Hg_2^{2+} . Ионы Hg_2^{2+} могут окисляться кислородом воздуха, из-за этого соотношение $[Hg_2^{2+}]/[Hg^{2+}]$ может быть далеким от равновесного и расчет при этом станет невозможным. Мы будем считать, что все операции проведены в атмосфере азота, равновесие (7.9) установилось, поэтому

$$[Hg_2^{2+}]/[Hg^{2+}] = q = 85,3. \quad (7.10)$$

Примем также, что $[Hg_2^{2+}]$ не образует комплексов в существенных количествах.

Пусть раствор с концентрацией перхлората ртути (II) c_{Hg}^0 и концентрацией лиганда c_L ($c_{Hg}^0 : c_L = 1 : 1$) выдержан в течение суток в атмосфере азота с каплей ртути. За счет реакции (7.9) общая концентрация ртути увеличится:

$$c_{Hg} = c_{Hg}^0 + [Hg_2^{2+}]. \quad (7.11)$$

С другой стороны

$$c_{Hg} = [Hg^{2+}] \omega_{Hg} + 2[Hg_2^{2+}] + [HgL]. \quad (7.12)$$

Комбинируя (7.10) — (7.12), имеем

$$[HgL] = c_{Hg}^0 - [Hg^{2+}] (\omega_{Hg} + q), \quad (7.13)$$

а из уравнения материального баланса по лиганду получаем

$$[L] = (c_L - [HgL])/f. \quad (7.14)$$

Таким образом, имея экспериментально определенные значения h и $[\text{Hg}^{2+}]$, можно рассчитать $[\text{HgL}]$ по (7.13), $[\text{L}]$ — по (7.14) и вычислить $\lg \beta_1$ для каждого исследуемого раствора, после чего усреднить их.

Нужно отметить, что наличие равновесия (7.9) вызывает необходимость модифицировать и расчет E° . Согласно (7.11)—(7.12) в растворах, не содержащих лиганда,

$$[\text{Hg}^{2+}] = c_{\text{Hg}}^0 / (w_{\text{Hg}} + q), \quad (7.15)$$

и поэтому (7.5) модифицируется к виду

$$y = E - \frac{\theta}{2} \lg c_{\text{Hg}}^0 / (w_{\text{Hg}} + q) = E^\circ + ah. \quad (7.16)$$

Если в системе кроме ионов Hg^{2+} , Hg_2^{2+} и лиганда присутствуют ионы еще одного металла-комплексобразователя M^{n+} , тоже образующего комплекс $\text{M}:\text{L} = 1:1$, можно определить β_{ML} для комплекса ML с использованием конкуренции за лиганд между M^{n+} и Hg^{2+} . Для этого предварительно нужно знать β_{HgL} . Уравнения материального баланса имеют в этом случае вид

$$c_{\text{Hg}} = c_{\text{Hg}}^0 + [\text{Hg}_2^{2+}] = [\text{Hg}^{2+}] + 2[\text{Hg}_2^{2+}] + [\text{HgL}]; \quad (7.17)$$

$$c_{\text{L}} = [\text{L}]f + [\text{HgL}] + [\text{ML}]; \quad (7.18)$$

$$c_{\text{M}} = [\text{M}]w + [\text{ML}], \quad (7.19)$$

т. е. уравнение (7.13) по-прежнему позволяет рассчитать $[\text{HgL}]$; тогда из

$$\beta_{\text{HgL}} = [\text{HgL}] / [\text{Hg}^{2+}] [\text{L}] \quad (7.20)$$

вычисляется $[\text{L}]$; из (7.18) $[\text{ML}]$ и, наконец, из (7.19) $[\text{M}]$. Таким образом, мы по-прежнему имеем возможность расчета $\lg \beta_1$ для каждого исследуемого раствора с последующим усреднением.

Практические задания

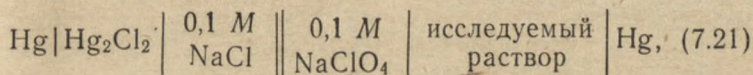
7 а. При 25°C и $I = 0,1$, создаваемой перхлоратом натрия, методом измерения потенциала ртутного электрода определить устойчивость комплексов ртути (II) состава 1:1 с анионами аминокусусной, нитрилотриуксусной или этилендиаминтетрауксусной кислот.

Необходимые реактивы: 1 М раствор NaClO_4 ; 0,05 М раствор $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ с $c_{\text{HClO}_4} = 0,05$ М; 0,05 М рас-

творы лигандов (в случае глицина или трилона Б) или 0,002 М раствор нитрилотриуксусной кислоты с $I=0,1$; растворы для калибровки ртутного электрода с $c_{\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2}=0,005 \text{ М}$, $p[\text{H}]=1,8 \div 3,0$ и $I=0,1$; буферные (бифталато-солянокислые) растворы с $p\text{H}$ 2,40; 2,60; 2,80; 3,00; 3,20; 3,40; стандартный буферный раствор с $p\text{H} = 3,56$; 0,002 М раствор HCl с $I=0,1$ (NaCl); 0,1 М растворы HClO_4 и NaClO_4 ; 0,02 М раствор NaOH с $I=0,1$ (NaClO_4).

Порядок выполнения работы: как калибровочные растворы Hg^{2+} , так и исследуемые растворы продувают азотом и оставляют уравниваться с металлической ртутью до следующего занятия в герметично закрытых колбах.

Настраивают рН-метр по буферу с $p\text{H}$ 3,56; калибруют его в шкале рН и с помощью 0,002 М раствора HCl с $I=0,1$ получают поправку для перехода к $p[\text{H}]$, как описано в работе 1. Измеряют $p[\text{H}]$ калибровочных растворов Hg^{2+} и э.д.с. цепи



в которую они помещены на место исследуемого раствора. Вычисляют стандартную э.д.с. этой цепи (стандартный потенциал ртутного электрода относительно 0,1 М каломельного полуэлемента) и коэффициент α в уравнении для диффузионного потенциала при помощи уравнения (7.16).

Во время измерения потенциала ртутного электрода необходимо пропускать через раствор азот; ртутный электрод после измерения каждого раствора следует промывать и осушать фильтровальной бумагой; хранить его нужно в 0,1 М растворе NaClO_4 .

Вполне аналогично измеряют потенциал цепи (7.21) и $p[\text{H}]$ в исследуемых растворах. Эти растворы (по 50 мл) готовят, сливая растворы $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ и лигандов с $I=0,1$ так, чтобы при $c_{\text{Hg}}^0 2,5 \cdot 10^{-3}$; $2,5 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ соотношение $c_{\text{Hg}}^0 : c_{\text{L}}$ было 1:1. Вводят переменные количества растворов NaOH и HClO_4 так, чтобы после доведения до 50 мл 0,1 М раствором перхлората натрия $p[\text{H}]$ растворов лежали в интервале $2,5 \div 3,6$; уравнивают с ртутью.

С помощью уравнений (7.5), (7.13) и (7.14) рассчитывают значение $\lg \beta_{\text{HgL}}$.

76. При 25°C и $I=0,1$ (H, Na)ClO₄ конкурентной методикой со ртутным электродом определить устойчивость комплексов состава 1:1 ионов La³⁺, Sc³⁺ и Th⁴⁺ с нитрилотриацетат- или этилендиаминтетраацетат-ионом.

Необходимые реактивы: как в задании 7а; кроме того, 0,005 М подкисленный раствор перхлората металла с $I = 0,1$.

Порядок выполнения работы. Определение E° цепи (7.21) и коэффициента α проводят, как в задании 7а. Исследуемые растворы (9 проб по 50 мл, $c_{\text{Hg}}^0 : c_{\text{M}} : c_{\text{L}} = 1:1:1$) готовят с концентрациями, составляющими $2,5 \cdot 10^{-4}$ М в случае изучения нитрилотриацетатного комплекса и $1 \cdot 10^{-4}$ М — при изучении этилендиаминтетраацетатного. Создают с помощью HClO₄ и NaOH р[Н] в интервале 2,8—3,6; ионную силу 0,1. Уравновешивают эти растворы с ртутью, измеряют в них р[Н] и эдс цепи (7.21). Проводят расчет β_{ML} с использованием уравнений (7.5), (7.18) — (7.20). Предварительно должна быть определена β_{HgL} .

Исходные растворы лигандов готовят из навесок сухих веществ, уточняют концентрацию лигандов рН-потенциометрическим титрованием щелочью.

Раствор перхлората ртути (II) готовят, медленно нагревая на водяной бане навеску HgO в хлорной кислоте, рассчитав количество последней так, чтобы остаточная кислотность после доведения до выбранного объема составляла 0,05 М.

Растворы солей Sc³⁺ и Th⁴⁺, как и Hg²⁺, во избежание гидролиза с выпадением осадков должны содержать свободную кислоту с концентрацией около 0,02 М.

8. Термический анализ координационных соединений

Для термических исследований в последнее время чаще всего используют дериватограф системы Паулик, Паулик и Эрдей. В этом приборе по заранее заданному закону — обычно почти линейно во времени — поднимают температуру печи, в которую при максимально близ-

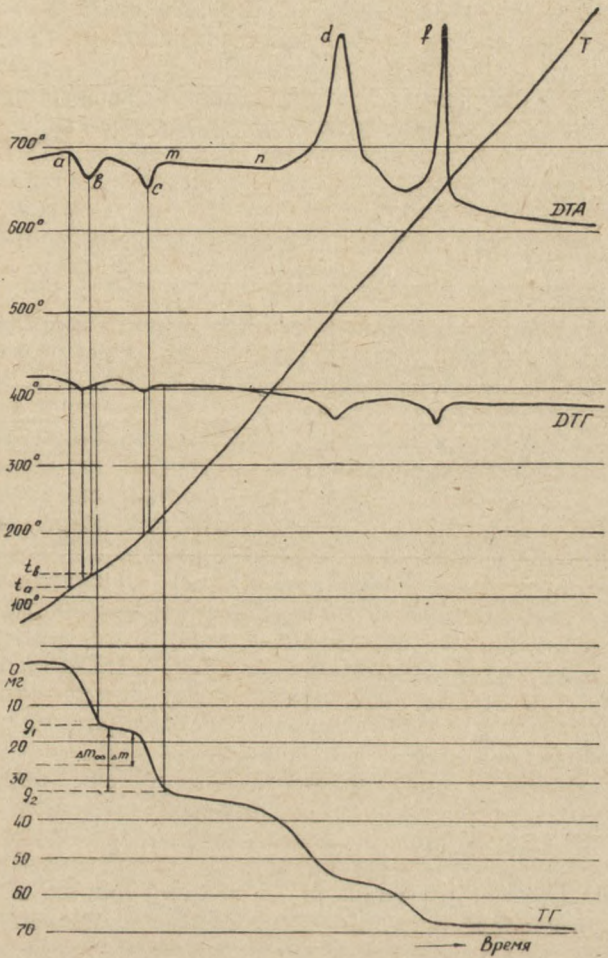


Рис. 9. Общий вид дериватограммы

ких условиях помещены исследуемое вещество и имитирующее его эталонное вещество. Об этом последнем должно быть известно, что в исследуемом интервале температур оно не подвержено химическим реакциям и фазовым переходам. При помощи фоторегистрации записывают изменение во времени температуры образца (T) и его массы (термогравиметрическая кривая — ТГ), разности температур образца и эталона (кривая дифференциального термического анализа — ДТА) и скорость изменения массы (дифференциальная ТГ кривая — ДТГ) (см. рис. 9). Расшифровка данных термического анализа распадается на несколько этапов. Первый — грубая расшифровка — состоит в установлении температурных интервалов для протекания процессов и характера этих процессов.

При наличии превращения в исследуемом образце на дифференциальной записи (ДТА) наблюдается резкое отклонение: в случае поглощения тепла системой, т. е. при эндоэффекте кривая отклоняется вниз (точки b, c на рис. 9), в случае экзоэффекта — вверх (точки d, f). После окончания превращения разность температур вещества и эталона в идеальном случае стремится к нулю, т. е. дифференциальная запись вновь должна идти параллельно оси времени (горизонтальный участок mn).

Начало отклонения кривой ДТА от горизонтали (a) указывает на начало превращения в периферийных слоях образца при соответствующей этой точке температуре t_a . Максимальное отклонение кривой ДТА (точка b при температуре t_b) отвечает моменту почти полного превращения образца. Температуру t_b принимают за характеристику процесса превращения.

По кривой ТГ находят степень превращения образца, если реакция сопровождается изменением массы. Для этого находят изменение массы образца Δm_∞ между двумя точками (g_1 и g_2) кривой ТГ, соответствующими ее горизонтальному ходу (и нулевому уровню кривой ДТГ) до и после реакции. Тогда потеря массы, соответствующая расстоянию от точки g_1 до любой точки в промежутке g_1g_2 на кривой ТГ (Δm), будучи отнесена к Δm_∞ , дает степень протекания реакции (α) в данный момент времени.

Для идентификации образующихся продуктов разложения данные термического анализа обычно дополняют

химическим анализом твердых остатков и газообразных продуктов на разных этапах превращения, а также ИК-спектроскопическим, рентгенофазовым и другими методами исследования.

Изменение массы в ходе реакции, инициируемой нагревом, обычно связано с термическим разложением вещества и потерей им газообразных продуктов. Когда такие реакции проходят ступенчато, на кривой ТГ можно установить потерю массы, соответствующую каждой из них, и пересчитать ее в потерю массы грамм-молекулой исходного вещества. В ряде случаев очевидно, чему соответствует эта потеря: например, первой реакцией потери массы у кристаллогидратов является отщепление одной или нескольких молекул воды, и по кривой ТГ легко установить, сколько именно их теряется. Метод ТГ в этом случае может служить для количественного определения кристаллизационной воды в веществе. В более сложных случаях низкая точность этого метода не позволяет отличить друг от друга потерю молекул газов, близких по массе, например, молекул H_2O (18 у. е.) и аммиака (17 у. е.). В таких случаях большую пользу приносит сочетание термического анализа с газовым, а при невозможности этого — даже обычное выполнение качественных проб газовой фазы (на запах, на изменение цвета лакмусовой бумажки и т. д.) после нагрева вещества в специально отобранной пробе до температуры анализируемого эффекта.

Как правило, реакции термического разложения являются эндотермическими. С экзоэффектом и с изменением массы проходят обычно реакции взаимодействия вещества с газовой атмосферой, в которую оно помещено. В первую очередь это реакции выгорания органической части лиганда (они сопровождаются потерей массы) и окисления некоторых промежуточных продуктов распада. Так, термическое разложение CuC_2O_4 на первой стадии приводит к образованию металлической меди, которая затем в потоке воздуха переходит в CuO . В таких случаях масса может увеличиваться.

Процессы, идущие без изменения массы, как правило, соответствуют фазовым переходам, в том числе изомеризации вещества. Мы не будем рассматривать те случаи, когда с самого начала была взята смесь веществ, реагирующих в конденсированном состоянии без измене-

ния массы. Обратные же реакции распада одного конденсированного вещества на несколько довольно редки. Таким образом, мы почти всегда имеем дело с фазовым переходом того или иного типа. Более точно установить тип перехода позволяют визуальные (в частности, микроскопические) наблюдения, ИК-спектроскопические методы и высокочастотные способы измерения электропроводности. Достоинство этих последних в том, что нет контакта электродов с веществом; они довольно уверенно позволяют обнаружить процесс плавления, который сопровождается обычно резким увеличением электропроводности.

Если ограничиться обратимыми процессами, то принцип Ле Шателье позволяет ожидать, что с ростом температуры пойдут эндотермические реакции. Поэтому протекание экзотермических фазовых переходов свидетельствует о том, что исходное вещество (до перехода) было метастабильным. Часто, например, после термического обезвоживания кристаллогидрата образуется аморфная фаза безводного вещества, которая затем с экзотермическим эффектом рекристаллизуется. Аналогичные рассуждения позволяют отличить процесс изомеризации, протекающий при температуре, которая разграничивает области устойчивости двух изомеров (он обязательно эндотермический), от изомеризации метастабильного изомера в более стабильный. Дополнительную информацию может дать запись кривых T , ДТА, ТГ и ДТГ (как говорят, «дерииватограммы») при понижении температуры: тепловые эффекты обратимых процессов обнаружатся (с обратным знаком) при тех же температурах, что и при нагреве, метастабильные вещества, конечно, образовываться не будут.

Второй этап расшифровки данных термического анализа состоит в извлечении из них количественной информации о теплотах реакций и о кинетических параметрах протекающих процессов. В первом приближении тепловые эффекты пропорциональны площади под «пиком» на кривой ДТА. Коэффициент пропорциональности определяют, получив аналогичные кривые для вещества, которое имеет близкие теплофизические характеристики и претерпевает в том же интервале температур фазовый переход или реакцию термического разложения с известным тепловым эффектом.

С целью количественной оценки реакций термоллиза часто рассчитывают кинетические параметры этих реакций: эффективную энергию активации, предэкспоненциальный множитель и кажущийся порядок реакции.

Теоретический анализ показывает, что температура максимальной скорости потери массы, определяемая по кривой ДТГ, меньше температуры максимума на кривой ДТА: $T_{\text{макс}}(\text{ДТА}) > T_{\text{макс}}(\text{ДТГ})$. Иными словами, температура максимальной скорости реакции заключена между температурой начала реакции (а) и температурой максимума на кривой ДТА (b) — см. рис. 9.

Показано, что $T_{\text{макс}}(\text{ДТА})$ существенным образом зависит от скорости нагрева, размеров и теплофизических характеристик образца. Это затрудняет количественную интерпретацию кривой ДТА.

Процессы термического разложения твердых веществ являются сложными гетерогенными процессами, включающими множество промежуточных стадий, таких, как собственно химическая реакция, перестройка кристаллической решетки исходной фазы в новую и кристаллизация вновь образующихся фаз, диффузия газов в порах твердых продуктов реакции, перенос газообразных продуктов и реагентов, побочные взаимодействия образовавшихся и исходных веществ и т. д.

Изучение термического разложения комплексов позволяет:

1) судить о термической стойкости изучаемых соединений. Для этого обычно используют температуры начала термоллиза, которые являются кинетическими характеристиками устойчивости и не могут быть применены непосредственно для вывода о термодинамической устойчивости веществ. Сопоставляя температуры начала термоллиза в рядах сходных соединений, можно выявить влияние на реакционную способность вещества различных факторов: природы центрального катиона, лиганда, внешнесферного иона и др.;

2) выявить гидратный состав соединения. В последнее время термографический метод был применен для изучения большого числа солей рзэ с карбоновыми кислотами и позволил разграничить внутри- и внешнесферные молекулы воды в этих веществах;

3) фиксировать ряд процессов, сопровождающих разложение вещества: реакции изомеризации внутренней сферы комплекса; изомеризации лиганда, процессы деполимеризации, диспропорционирования, окислительно-восстановительные реакции между катионом и лигандом и др.;

4) обнаружить и затем выделить соединения, синтез которых другими способами затруднителен.

Практическое задание

Часть синтезированной соли (около 0,3 г) после анализа ее сдать лаборанту для получения термограммы в режиме: скорость нагрева 5 град/мин, чувствительность ДТГ 1/10; чувствительность ДТА 1/10; навеска соли 200 мг. Провести отнесение эффектов к определенным процессам, указать температуру протекания процесса, число молей летучего продукта, удаляющегося в ходе реакции, сделать предположение о химизме термического разложения.

9. Установление предельной схемы диссоциации координационного соединения методом электропроводности

Рассмотрим комплексное соединение, не имеющее общих ионов с растворителем. При растворении оно может диссоциировать на одну или несколько комплексных частиц и «свободные» ионы внешней координационной сферы. Эти «свободные» ионы могут ассоциировать с комплексными частицами, давая внешнесферные комплексы, но по мере разбавления степень ассоциации стремится к нулю. В самих комплексных частицах та часть лигандов, которая связана внутрисферно, но лабильно, будет по мере разбавления замещаться растворителем. Таким образом, при малых концентрациях комплексное соединение распадается на инертно связанные фрагменты и бывшие лабильно связанными внутри- или внешнесферные лиганды. В простейшем случае — при островной структуре исходного комплексного соединения, образованной инертными комплексными ионами и внешнесферными противоионами, — такая предельная степень диссоциации точно соответствует строению растворяе-

мого твердого вещества. В качестве примера можно привести ферро- и феррицианиды калия, комплексы Co^{3+} и Cr^{3+} . В более сложных случаях соответствие менее очевидно; к тому же лиганды-анионы слабых кислот, перешедшие в раствор, могут в нем протонироваться, ионы металлов — гидролизовать, что осложняет связь предельной схемы диссоциации со строением исследуемого вещества. Тем не менее изучение этой схемы с помощью метода электропроводности часто оказывается очень полезным. В упрощенном виде задача ставится так: определить число ионов, на которые вещество распадается в растворе.

Мерой проводимости ионных проводников (растворов) является удельная электропроводность (ЭП) κ :

$$\kappa = K/R, \quad (9.1)$$

где R — сопротивление ячейки; K — так называемая постоянная измерительной ячейки. Если раствор заключить между электродами площадью S , образующими плоский конденсатор с расстоянием между электродами l , и принять специальные меры, чтобы линии тока не могли выходить из пространства между электродами, то $K = l/S$. Однако в большинстве ячеек определение K проводится не с помощью геометрических измерений, а путем измерения R для раствора с известным κ , например для растворов KCl известной концентрации.

Зная κ и концентрацию электролита c (в г·эquiv./л), можно вычислить эквивалентную ЭП λ , т. е. ЭП такого объема раствора с заданной c , в котором содержится 1 г·эquiv. растворенного вещества, при условии, что этот раствор заключен между электродами, образующими плоский конденсатор с $l = 1$ см:

$$\lambda = 1000 \kappa / c \text{ [Ом}^{-1}\text{см}^2\text{г} \cdot \text{эquiv.}^{-1}\text{]}. \quad (9.2)$$

С разбавлением раствора электролита λ изменяется (как правило, растет) вследствие двух причин: увеличения степени диссоциации ассоциированных электролитов и уменьшения межионного взаимодействия. Предельное значение λ называется эквивалентной ЭП при бесконечном разбавлении и аддитивно зависит от вкладов отдельных ионов λ_i . Эти вклады определены путем разбиения экспериментально полученных значений λ_0 и приведены (для 25°C) в табл. 5.

Т а б л и ц а 5

Предельные электропроводности некоторых ионов в водных растворах при 25°C

Ион	λ_i	Ион	λ_i	Ион	λ_i	Ион	λ_i
Li ⁺	38,69	Ba ²⁺	63,64	ОН ⁻	179,6	HCO ₃ ⁻	44,50
Na ⁺	50,11	Cu ²⁺	54,00	Cl ⁻	76,34	CH ₃ COO ⁻	40,90
K ⁺	73,52	Zn ²⁺	53,00	Br ⁻	78,30	HC ₂ O ₄ ⁻	40,20
NH ₄ ⁺	73,40	La ³⁺	69,50	I ⁻	76,80	SO ₄ ²⁻	80,0
Mg ²⁺	53,06	[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	102,0	NO ₃ ⁻	71,44	[Fe(CN) ₆] ³⁻	101,0
Ca ²⁺	59,50	H ⁺	349,80	ClO ₄ ⁻	68,0	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	111,0

В наших целях удобнее использовать молярную ЭП μ , определяемую выражением

$$\mu = 1000 \kappa / c [\text{Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}], \quad (9.3)$$

в котором c выражена в моль/дм³ $\approx$ моль/л. Молярная ЭП при бесконечном разбавлении связана с λ_i уравнением

$$\mu_i^0 = \sum v_i z_i \lambda_i, \quad (9.4)$$

где v_i и z_i — количество и заряд (по абсолютной величине) ионов i -го сорта, получающихся при диссоциации вещества. Для установления предельной схемы диссоциации комплексного соединения используют средние оценки μ_0 для соединений, распадающихся на определенное число ионов. Чтобы получить эти оценки, усредним значения λ_i для одно-, двух- и трехзарядных ионов из табл. 5 (без H⁺ и ОН⁻, ЭП которых аномально высока) и получим 55, 61 и 91 Ом⁻¹см²г-экв.⁻¹. Сами оценки в Ом⁻¹см²моль⁻¹ получим с использованием (9.4):

$$\mu_{M+L}^0 = 55 \cdot 1 + 55 \cdot 1 = 110;$$

$$\mu_{M^2+L^2}^0 = 61 \cdot 2 + 61 \cdot 2 = 244;$$

$$\mu_{M_2^+L^2}^0 = \mu_{M^2+L_2}^0 = 61 \cdot 2 + 55 \cdot 1 \cdot 2 = 232;$$

$$\mu_{M^3+L_3}^0 = 91 \cdot 3 + 55 \cdot 1 \cdot 3 = 438.$$

Хотя возможные отклонения реально полученных μ_0 для конкретного комплекса от приведенных выше средних

оценок могут быть довольно велики, указать схему распада обычно удается.

В качестве примера μ_0 для конкретных комплексных соединений можно привести следующие значения⁵:

$M_3^+L_3^{3-}$ и $M_3^{3+}L_3^{-}$		$M_2^{2+}L_2^{-}$ и $M_2^{+}L_2^{2-}$	
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	431,6	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$	246,4
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$	404	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$	223,9
$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	430	$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$	256
		$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	260
		$\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$	267
$M+L^{-}$			
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$	98,4		
$\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$	99,3		
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$	96,8		
$\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$	108,5		
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$	115,8		
$\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$	106,8		

Если выделенное координационное соединение плохо растворимо в воде или разлагается ею, можно исследовать ЭП этого соединения в органических растворителях (метиловом спирте, нитробензоле и др.). Сначала нужно установить типичные значения μ_0 или μ при заданной концентрации для электролитов различных валентных типов (см., например, табл. 6), а затем сравнить с ними μ_0 или μ исследуемого вещества. Для ориентировочных оценок λ_i в органических растворителях можно пересчитывать данные для воды из табл. 5 с помощью эмпирического правила Вальдена, связывающего λ с вязкостью среды η при $T = \text{const}$:

$$\lambda\eta = \text{const.} \quad (9.5)$$

Следует отметить, что при конечных концентрациях в неводных электролитах гораздо ярче, чем в воде, выступают эффекты ассоциации ионов, искажающие предельную схему диссоциации.

⁵ Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. — М.—Л.: Химия, 1966, с. 111.

Так как при пропускании постоянного тока через растворы электролитов происходит поляризация электродов и эти растворы ведут себя как нелинейные (т. е. не подчиняющиеся закону Ома) сопротивления: R зависит от приложенного напряжения, то измерение ЭП этих растворов ведут на переменном токе.

Практическое задание

При 25° определить молекулярную ЭП одного из предложенных координационных соединений ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$; $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и др.) при концентрациях $5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ М, оценить μ_0 и предельную схему диссоциации вещества.

Таблица 6

Молекулярная электропроводность некоторых электролитов при 25° С в метаноле при различных концентрациях (данные Л. М. Зайцева и Г. С. Бочкарева)

Соединение	μ , см ² /Ом·моль при $c =$			
	0,002 М	0,001 М	0,0005 М	0,00025 М
Валентный тип $M+L^-$				
NH_4Cl	105	131	172	230
KCl	149	161	—	—
KSCN	140	178	236	322
$\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{COO})$	103	156	223	308
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$	97	118	168	264
$[(\text{CH}_3)_3\text{PtThio}_3]\text{Cl}$	105	139	199	—
$[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$	115	155	208	—
$[(\text{CH}_3)_3\text{PtThio}_3]\text{I}$	94	120	155	239
$\text{Na}[\text{RuNO}(\text{CH}_3\text{COO})_3]$	103	137	199	274
Среднее	112	144	195	273
Валентные типы $M^{2+}L_2^-$ и $M^{+2}L_2^-$				
CaCl_2	176	213	—	—
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	164	215	277	354
CuBr_2	197	245	310	—
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	199	238	294	406

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	172	218	292	378
Na_2CrO_4	—	224	253	302
$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	175	249	268	313
$(\text{NH}_4)_2[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})]$	—	242	305	—
$\text{Na}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	185	238	282	376
Среднее	181	232	288	365

Необходимые реактивы: бидистиллат, хранящийся в невыщелачиваемой посуде; свежеприготовленные растворы KCl с концентрациями $0,001 \div 0,1 \text{ M}$.

Порядок выполнения работы: подготавливают кондуктометр, а при его отсутствии собирают кондуктометрическую установку согласно рис. 10 или описаниям, приведенным в «Практикуме ...»⁶. В случае необходимости электроды платинируют⁷.

Определяют постоянную кондуктометрической ячейки по (9.1), измерив при 25°C сопротивление R семи растворов KCl с концентрациями $0,001 \div 0,1 \text{ M}$ с известной (табл. 7) удельной ЭП. Поскольку в измеренное значение R входит и сопротивление про-

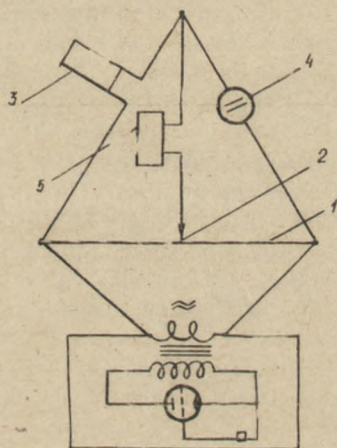


Рис. 10. Схема установки для измерения электропроводности: 1 — реохорд; 2 — подвижной контакт; 3 — магазин сопротивлений с бифиллярной намоткой; 4 — сосуд с исследуемым раствором; 5 — осциллографический индикатор; 6 — ламповый индикатор

водов, эту величину нужно измерить отдельно и вычитать из найденного R (внесение этой поправки существ-

⁶ Шаталов А. Я., Маршаков И. К. Практикум по физической химии. — М.: Высшая школа, 1968, с. 13.

⁷ Воробьев Н. К., Карапетьянц М. Х. Практикум по физической химии. — М.: Химия, 1964, с. 247.

венно при изучении хорошо проводящих систем с малыми R).

Т а б л и ц а 7

Удельная электропроводность стандартных растворов KCl

$t, ^\circ\text{C}$	$\kappa, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при концентрации KCl. М		
	0,1	0,02	0,01
15	0,010480	0,002243	0,001147
20	0,011670	0,002501	0,001278
25	0,012880	0,002765	0,001413
30	0,01412	—	0,001552

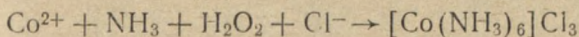
Определяют удельную ЭП воды $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$. Измеряют R растворов комплекса с концентрациями $5 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-3}$; $2 \cdot 10^{-3}$; $5 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-2}$ М; вычисляют κ и вычитают $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ (считается, что наличие растворенного комплекса не подавляет диссоциации воды и растворенных в ней примесей и не изменяет $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ за счет физических эффектов; поправка на $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ существенна при изучении разбавленных растворов или плохо диссоциирующих веществ). По уравнению (9.3) вычисляют μ и экстраполируют их на $I = 0$ в координатах $\mu - \sqrt{c}$. По рассчитанному значению μ_0 делают вывод о том, на сколько частиц диссоциирует данный комплекс в разбавленном водном растворе. Линейность графика $\mu - \sqrt{c}$ и небольшой угловой коэффициент обычно свидетельствуют о незначительной ассоциации ионов комплексного соединения в растворе, нелинейность и значительное увеличение μ с падением концентрации интерпретируют как свидетельство существенной ассоциации.

10. Синтезы некоторых комплексных соединений

10.1. Гексамминкобальт (III) хлорид, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.

Растворяют 11 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в минимальном количестве воды и добавляют 23 мл 25%-ного раствора аммиака, 7,4 г NH_4Cl и 1 г растертого активированного угля. Смесь хорошо взбалтывают и при охлаждении добавляют к ней

малыми порциями 4 мл 30%-ного раствора перекиси водорода:



(записать уравнение).

Для разложения избытка H_2O_2 смесь оставляют стоять при комнатной температуре или нагревают 5 мин на водяной бане. Затем раствор нейтрализуют разбавленной соляной кислотой, охлаждают его и отфильтровывают на воронке Бюхнера уголь и кристаллы синтезируемого соединения. Смесь на фильтре промывают теплой водой, подкисленной несколькими каплями HCl . Собранный фильтрат нагревают до 80°C и добавляют конц. HCl , пока не появится стойкое помутнение. Медленно охлаждают, отфильтровывают осадок $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ и промывают его спиртом. Внешний вид соли — оранжевые кристаллы.

Сухую соль проанализировать на содержание хлорид-иона путем потенциометрического титрования точной навески ее раствором нитрата серебра с платиновым или серебряным индикаторным электродом.

Измерить молекулярную электропроводность соли при концентрациях 0,0005; 0,001; 0,002; 0,005 и 0,01 М; определить экстраполяцией μ при бесконечном разбавлении и сделать вывод о числе ионов, на которые диссоциирует соль.

10.2. Гекса (изотиоцианато)хромат(III) калия, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$.

Смесь 15 г KSCN и 7,5 г $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 30 мл дистиллированной воды, выпаривают на водяной бане досуха и тщательно растирают. Затем смесь переносят в круглодонную колбу с обратным холодильником и при нагревании экстрагируют синтезируемый комплекс абсолютным спиртом (при использовании 96%-ного получается повышенное количество загрязнений): берут по 10—15 мл спирта, нагревают смесь 15—20 мин и сливают спиртовый экстракт. Эту операцию повторяют до тех пор, пока новая порция спирта не будет окрашена в бледно-розовый цвет. Горячий раствор фильтруют; фильтрат упаривают досуха (лучше — отгоняют из него спирт) на водяной бане и снова экстрагируют абсолютным спиртом. Профильтрованную спиртовую вытяжку упаривают до выделения кристаллов. После охлаждения

выпавшие кристаллы отсасывают, промывают эфиром и сушат на воздухе.

$K_3[Cr(NCS)_6]$ — красное кристаллическое вещество, растворимое в воде и спирте, не растворимое в эфире.

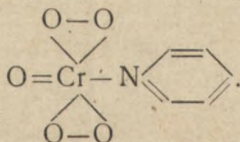
Сухую соль проанализировать на содержание хрома (предложить метод анализа). Измерить молекулярную электропроводность при концентрациях $0,0005 \div 0,01$ М; экстраполировать ее на бесконечное разбавление; определить число ионов, на которые диссоциирует вещество в растворе.

10.3. Триоксالاتо хромат (III) калия, $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$.

Записать уравнение реакции между оксалат- и бихромат-ионами, приводящей к синтезируемому аниону; представить это уравнение в молекулярной форме и рассчитать необходимые для получения 7 г комплексного вещества количества 0,5 М раствора щавелевой кислоты, а также твердых $K_2Cr_2O_7$ и $K_2C_2O_4$. Добавляют в раствор $H_2C_2O_4$ оксалат калия, а затем небольшими порциями при сильном перемешивании раствора — бихромат. После окончания реакции раствор упаривают до появления кристаллов, охлаждают и оставляют на 1—2 ч. Выпавшие кристаллы отсасывают, сушат между листами фильтровальной бумаги и взвешивают для расчета выхода. Проанализировать соль на содержание хрома; рассмотреть кристаллы под микроскопом и определить их форму. Получить ИК-спектр соли в области $400--3700$ cm^{-1} , сравнить его со спектрами щавелевой кислоты и оксалата калия.

10.4. Комплексы перекиси хрома с пиридином и хинолином

Синяя перекись хрома CrO_5 стабилизируется, образуя комплексные соединения состава 1 : 1 с гетероциклическими азотсодержащими соединениями, например



Для получения комплексов готовят охлажденный до $0^\circ C$ раствор $K_2Cr_2O_7$, подкисленный H_2SO_4 (1 : 5) и содержа-

ший пиридин или хинолин. При действии на полученный раствор охлажденной 30%-ной H_2O_2 выделяется синий осадок, который фильтруют через стеклянный фильтр, промывают спиртом и эфиром и сушат на воздухе. Синтезированные вещества взрывчаты, поэтому их нельзя без особых предосторожностей нагревать и изучать термографически.

Проанализировать на содержание хрома иодометрически после разложения навески комплекса серной кислотой и окисления частично образующегося при этом хрома (III) до хрома (VI) при помощи персульфата аммония.

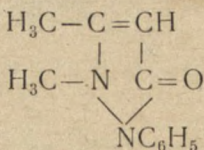
Получить ИК-спектры комплексов в области 600—1600 см^{-1} , провести отнесение полос.

10.5. Дигитратолантаниат гексамминкобальта (III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{LaCit}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Cit}^{3-} = \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$).

Выделение комплексного иона из системы лабильных комплексов можно проводить, подобрав соответствующий растворитель или подходящий по объему противоион, или то и другое вместе. Для выделения из раствора лабильного комплексного иона LaCit_2^{3-} используют объемистый катион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Стехиометрические количества хлорида лантана, цитрата натрия и хлорида гексамминкобальта (III) растворяют порознь в минимальных количествах воды и эти растворы сливают. Упаривают на водяной бане до четверти первоначального объема. После охлаждения выделяется осадок желтоватого цвета, который промывают водой до отрицательной реакции на хлорид и сушат на воздухе.

Полученную соль анализируют на содержание суммы оксидов Co_3O_4 и La_2O_3 , прокаливая ее при 850°C . Содержание цитрат-иона определяют перманганатометрически в щелочной среде, используя эмпирический титр KMnO_4 , установленный по лимонной кислоте в присутствии La^{3+} (см. прил. 1). Аммиак определяют по Кьельдалю, кристаллизационную воду — с помощью термогравиметрического анализа.

10.6. Иодид гексаантипиринлантана (III), $[\text{LaAnt}_6]\text{I}_3$; Ant — антипирин, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$, т. е.



В средах, близких к нейтральным, антипирин, имеющий донорные атомы кислорода и азота, может координироваться ионами рзэ в виде нейтральных молекул. Для осаждения комплексного катиона $[\text{LaAnt}_6]^{3+}$, размеры которого велики, можно использовать объемистые анионы $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$, I^- , ClO_4^- и др.

Сливают растворы 2 г $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл воды и 6,4 г антипирина в 20 мл воды. Приливают 20 мл насыщенного при комнатной температуре раствора KI, содержащего около 20 мг аскорбиновой кислоты (для восстановления иода, содержащегося в иодиде). При потирании стеклянной палочкой о стенки стакана выделяется белый осадок, который фильтруют, промывают холодной водой и сушат на воздухе.

Для анализа соли готовят из точной навески 0,005 М водный раствор ее (100 мл). В аликвотах этого раствора определяют лантан трилонометрическим титрованием по индикатору ксиленоловому оранжевому в присутствии уротропинового буфера; иодид — потенциометрическим титрованием 0,01 М AgNO_3 по платиновому индикаторному электроду в паре с хлорсеребряным полуэлементом. Антипирин определяют в виде иодантипирина (см. прил. 1).

Часть полученной соли используют для получения ИК-спектров в областях 400—1800 и 2400—3600 см^{-1} . Сравнивая спектр соли и спектр антипирина, проводят отнесение полос и делают вывод о способе координации антипирина в комплексе.

10.7. Трис(ацетилацетонато)кобальт (III), $\text{Co}(\text{Acac})_3$ и его нитрование ($\text{Acac}^- = \text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3^-$).

Эта задача удобна для иллюстрации методики применения ЯМР при изучении строения комплексов.

Смесь 2,5 г CoCO_3 и 20 мл ацетилацетона нагревают на паровой бане до 85°C. Добавляют по каплям 30 мл

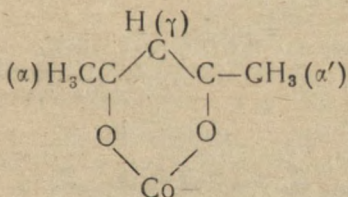
10%-ного раствора H_2O_2 , при этом смесь зеленеет. Когда прекращается бурное выделение газов, реакция окончена. Колбу охлаждают смесью льда с солью, осадок отсасывают, промывают на фильтре холодным этанолом и 15 мин сушат при 110°C .

Для очистки $\text{Co}(\text{Acac})_3$ растворяют в 50 мл кипящего толуола, отфильтровывают нерастворимые примеси, добавляют в фильтрат более 70 мл гептана и охлаждают на льду до осаждения продукта. После фильтрования и предварительного высушивания на воздухе кончают высушивание в сушильном шкафу при 110°C . Часть синтезированного продукта используют для определения температуры плавления, снятия ИК- и ПМР-спектров.

Чтобы пронитровать ацетилацетонат-ион, входящий в состав синтезированной соли, применяют в качестве нитрующего агента смесь нитрата меди (II) с уксусным ангидридом.

2,15 г растертого $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и 1 г $\text{Co}(\text{Acac})_3$ помещают в сухую колбу и добавляют 40 мл уксусного ангидрида. Колбу плотно закрывают и смесь энергично перемешивают магнитной мешалкой 30 мин при комнатной температуре. После этого смесь аккуратно (при энергичном перемешивании) вливают в охлажденный льдом раствор ацетата натрия (15 г NaCH_3COO , 120 мл воды и 120 г льда). Выделяется зеленое «масло», которое можно отвердить, добавляя этанол. Смесь фильтруют, осадок промывают малыми количествами воды и этанола, а затем перекристаллизовывают из смеси CHCl_3 —этанол. Часть полученного продукта используют для определения температуры плавления, снятия ИК- и ПМР-спектров.

Сравнивая спектры $\text{Co}(\text{Acac})_3$ и нитросоединения, нужно определить, какие атомы водорода (α и α' или же γ)



замещаются нитрогруппами. Особенно наглядно анализ проводится по спектрам ПМР: в $\text{Co}(\text{Acac})_3$ отношение

интенсивности сигналов от α - и α' -атомов водорода и γ -атома пропорционально 6:1, после нитрования один из сигналов исчезает совершенно.

10.8. Ацетилацетонаты меди, $\text{Cu}(\text{Acac})_2$ и $\text{Cu}(\text{Acac})\text{ClO}_4 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$.

Проводят синтез $\text{Cu}(\text{Acac})_2$ в 1 М растворе реагентов при соотношении $\text{Acac}:\text{Cu}:\text{NH}_3 = 2:1:2$. Аммиак добавляют для нейтрализации протонов, вытесняемых ионом Cu^{2+} из ацетилацетона.

Для получения примерно 5 г соли к раствору, содержащему 5 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 8 мл воды, последовательно добавляют 4 г ацетилацетона и 2,5—3,0 мл 25%-ного водного раствора аммиака, так что pH смеси должен оказаться 3—4. Смесь перемешивают встряхиванием, осадок фильтруют, промывают водой до отрицательной реакции на ион SO_4^{2-} , сушат на воздухе. Выход продукта (синего фиолетового порошка) около 97%.

Комплекс $\text{Cu}(\text{Acac})\text{ClO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ получают взаимодействием перхлората меди с ацетилацетоном при мольном отношении 1:1 в 1-пропанол. Получают смесь с $\text{Cu}(\text{Acac})_2$, эту примесь удаляют экстракцией толуолом.

По 0,3 моля $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и ацетилацетона растворяют в 10 мл 1-пропанола, выпаривают раствор до шламообразного состояния и охлаждают льдом. (Исходный тетрагидрат получают из $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 70° в вакууме). Фильтруют, осадок — зеленые кристаллы, диспропорционирующие в воде, — промывают несколько раз горячим толуолом, помещают в аппарат Сокслета и экстрагируют толуолом $\text{Cu}(\text{Acac})_2$. Сушат в вакууме.

10.9 Триперхлоратокупроат нитрония, $\text{NO}_2[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_3]$.

Предварительно синтезируют перхлорат нитрония⁸, NO_2ClO_4 . 5—7 г смеси CuCl_2 с NO_2ClO_4 в отношении 1:4 растирают и вносят в реакционный сосуд, соединенный с вакуумной системой. После выдерживания в течение 2 ч в вакууме при 115—125° С смесь превращается в зеленую массу, а после еще 2—3 ч при 140—150° С остаток

⁸ Руководство по препаративной неорганической химии/Под ред. Г. Брауэра. — М., 1956, с. 171.

представляет собой светло-голубое кристаллическое вещество $\text{NO}_2[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_3]$, которое возгоняется в вакууме приблизительно при 170°C ; при 200°C плавится при атмосферном давлении. Безводный CuCl_2 для этого синтеза готовят, обезвоживая гидрат в вакууме при $140\text{—}150^\circ\text{C}$.

Из комплекса $\text{NO}_2[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_3]$ можно получить безводный перхлорат меди. Для этого $0,8\text{ г NO}_2[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_3]$ перемешивают с $8\text{—}10\text{ г}$ безводной HClO_4 (опасность взрыва!); полученной отгонкой в вакууме из смеси $\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с олеумом, смесь выдерживают при 30°C . За 2 ч осадок распадается на NO_2ClO_4 и $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, его отфильтровывают на стеклянном фильтре и еще два раза обрабатывают хлорной кислотой. Получают голубовато-зеленый кристаллический порошок $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$.

10.10. Комплекс CuCl с аллиловым спиртом $\text{CuCl} \cdot n\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{OH}$

Растворяют CuCl в аллиловом спирте так, чтобы получился $1,5\text{ М}$ раствор; в вакууме отгоняют избыток спирта и оставляют кристаллизоваться оставшийся раствор в вакууме.

10.11. Соединения перхлората свинца с пиридином

$5\text{ г Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при длительном тщательном перемешивании и нагревании на водяной бане растворяют в избыточном количестве пиридина (Py). Полученный раствор упаривают (тяга!), охлаждают льдом, осадок отфильтровывают с помощью стеклянного фильтра. Полученный белый порошок с запахом пиридина отдают на термический анализ, по результатам которого определяют его состав и области температур, в которых устойчивы различные кристаллосольваты $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{Py}$. Выбрав необходимую температуру и выдержав при ней продукт, синтезируют монопиридиновый сольват, $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{Py}$.

10.12. Алюмогидрид натрия NaAlH_4

В четырёхгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром помещают $0,55\text{ моля NaOH}$, $0,01\text{ моля NaAlH}_4$ (в качестве затравки) и 100 мл тетрагидрофурана (ТГФ). При переме-

шивании прибавляют по каплям раствор 0,1 моля AlCl_3 в 50—100 мл ТГФ. Реакцию ведут 1,5 ч при 64°C . Поскольку раствор фильтруется плохо, его центрифугируют при 5000 об/мин, упаривают и сушат остаток в вакууме 1 ч при 100°C . После перекристаллизации из ТГФ получается продукт чистотой 98,5—99,5%.

10.13. Тетрафторобораты аммония и натрия, NH_4BF_4 и NaBF_4

Тетрафтороборат аммония получают сплавлением NH_4F с борной кислотой. Смесь 70 г NH_4F и 29,8 г H_3BO_3 нагревают при 90 — 100°C , постепенно повышая температуру до 140°C . Расплав упаривают досуха (до полного удаления выделяющейся в результате реакции воды) в течение 5—7 ч. Сухой остаток содержит 85—92% NH_4BF_4 , который можно перекристаллизовать из горячей воды. Для этого в 100 мл кипящей воды растворяют 70 г сухого остатка, раствор охлаждают и получают очищенную соль с 60—70%-ным выходом.

Натриевую соль получают, разлагая щелочью NH_4BF_4 . Теоретически необходимое количество сухого NH_4BF_4 на холоду растворяют в 23—25%-ном растворе NaOH . При стоянии этого раствора через 1—2 ч выпадает небольшое количество NaF , который отфильтровывают (не через бумажный фильтр!). Маточный раствор упаривают досуха в вакууме при температуре не выше 50°C (чтобы избежать гидролиза BF_4^-) и 10—30 Т. Осадок содержит 96—97% основного вещества. Более чистый продукт получают при упаривании маточного раствора в указанных условиях до половины объема с последующим отделением выпавших кристаллов и высушиванием их при 100°C .

В синтезированных слоях содержание фторида определяют весовым методом в виде CaF_2 , общее содержание бора — титрованием щелочью в присутствии маннита после предварительного разложения навески кипячением ее с CaCl_2 . При этом вводится поправка на отклонение истинного содержания NH_4^+ в пробе от стехиометрии. Истинное содержание NH_4^+ определяют по Кьельдалю после отгонки аммиака из щелочного раствора пробы.

10.14. Гекса- и пентафторосиликаты

2,075 г хлорида тетраметиламмония и 1,102 г SiO_2 растворяют в платиновой чашке в метанол-водном растворе HF , раствор выпаривают и несколько раз повторяют выпаривание с метанолом. Продукт $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{SiF}_6$ перекристаллизируют из этанола.

1,998 г хлорида тетраэтиламмония и 0,731 г SiO_2 аналогичным образом растворяют и отпаривают с метанолом. Продукт растворяют в хлороформе и осаждают в виде красивых кристаллов, добавляя этилацетат. Перекристаллизовав из метанола, получают $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NSiF}_5$. Чтобы показать различие внутренней координационной сферы атома кремния, проводят ИК-спектроскопическое исследование обеих солей. Линии 875, 785, 482 и 448 см^{-1} соответствуют пентафторосиликату — иону, а 720 и 470 см^{-1} — гексафторосиликату.

10.15. Трикарбонатодиноксоуранат (VI) магния, $\text{Mg}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$

Соль получают взаимодействием нитрата или ацетата уранила с насыщенным раствором бикарбоната магния. Чтобы получить раствор $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, насыщают водную суспензию необходимого количества MgO углекислым газом при комнатной температуре в течение 6 ч. Прозрачный раствор $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ смешивают с рассчитанным количеством 10%-ного раствора соли уранила; рН должен оказаться 7,5. Приливают этанол или ацетон так, чтобы концентрация органического растворителя достигла 45—65%. Выпавший осадок декантируют с небольшими порциями холодной воды и переосаждают, добавляя спирт в насыщенный раствор его. Желтые кристаллы, имеющие форму удлиненных призм, промывают спиртом и сушат на воздухе.

Проводят термический анализ комплекса; конечным продуктом разложения (при 600—700° С) является уранат магния.

10.16. Дисульфитодиноксоуранат (VI) калия, $\text{K}_2[\text{UO}_2(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

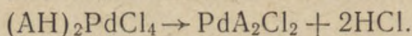
Предварительно получают пероксид уранила, $\text{UO}_2(\text{O}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Для этого к 10%-ному кипящему раствору нитрата уранила добавляют по каплям 30%-ный раствор H_2O_2 . Выпавший аморфный осадок промывают горячей

водой и сушат на воздухе. Получившийся тригидрат после высушивания при 100°C переходит в моногидрат.

5,6 г КОН растворяют в 30 мл воды и пропускают сернистый газ до достижения рН 5. Полученный раствор сульфита калия добавляют к перемешиваемой при помощи магнитной мешалки взвеси 1,87 г пероксида уранила в 20 мл воды (пероксид предварительно следует тщательно растереть в ступке). Осадок полностью растворяется, и раствор окрашивается в темно-желтый цвет. Его оставляют стоять в плотно закрытой колбе. Получаемый осадок отфильтровывают на следующий день, промывают водой, ацетоном, эфиром.

10.17. Диаминовые комплексы палладия (II)

В связи с большей термодинамической устойчивостью транс-изомеров этих комплексов, при изотермическом разложении солей типа $(\text{АН}^+)_2\text{PdCl}_4^{2-}$, где А — алифатический, ароматический или гетероциклический амин, образуются транс-диаминовые комплексы палладия:



В качестве А можно использовать аммиак, метиламин, этилендиамин, пиперидин, γ -пиколлин, анилин, *n*-толуидин, *m*-нитроанилин, хинолин, 8-оксихинолин, 1,10-фенантролин и ряд других. Температуру синтеза выбирают соответственно началу эндотермического пика на кривой ДТА при термическом разложении соединения $(\text{АН})_2\text{PdCl}_4$. Потеря HCl у комплексов, содержащих амины с $K = [\text{НА}^+][\text{ОН}^-]/[\text{А}] > 10^{-5}$, происходит при $190\text{—}220^{\circ}\text{C}$, а у комплексов аминов с $K < 10^{-8}$ — при $70\text{—}160^{\circ}\text{C}$.

Исходные комплексы $(\text{АН})_2\text{PdCl}_4$ получают растворением PdCl_2 в большом количестве концентрированной HCl и добавлением соответствующего солянокислого амина. Смесь кипятят на водяной бане 15—20 мин, выпавший коричневый осадок промывают спиртом и эфиром и сушат над P_2O_5 .

10. 18. Многоядерные соединения вольфрама, $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ и $\text{W}_2\text{Cl}_6\text{Pu}_4$

К суспензии K_2CO_3 в воде добавляют H_2WO_4 в молярном отношении 2:1. Смесь перемешивают, охлаждают

до -20°C и по каплям прибавляют ее к охлажденной до -20°C конц. HCl , непрерывно перемешивая и пропускавая через раствор газообразный HCl . В конце смешивания и после его окончания добавляют еще конц. HCl . Отфильтровывают. К фильтрату, содержащему хлоридные комплексы вольфрама, при 40°C и непрерывном перемешивании добавляют в течение 75 мин порошок олова. Восстановленный зеленый раствор охлаждают смесью сухого льда с ацетоном; добавляют абсолютный спирт. Выпавшие зеленые кристаллы $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ отфильтровывают, промывают абсолютным этанолом, затем — безводным эфиром. Выход около 70%. Перекристаллизацию проводят из 0,5 М HCl с последующим охлаждением раствора до -20°C и насыщением газообразным HCl .

Кипятят $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ с пиридином в атмосфере N_2 в течение 2,5 ч. При охлаждении раствора выпадает твердый продукт, перекристаллизацией которого из CH_2Cl_2 получают коричневые диамагнитные кристаллы $\text{W}_2\text{Cl}_6\text{Py}_4$.

10.19. Многоядерные комплексы Cr^{3+} и Fe^{3+} с глицином

Растворяя рассчитанное количество аминокислотной кислоты (глицина) в 2 М NaOH , готовят раствор глицината натрия. Смешивают его с раствором CrCl_3 в молярном отношении 2 : 1. Выпавший осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$ при нагревании смеси до 80°C растворяется. Упаривание темно-фиолетового раствора на водяной бане приводит к выпадению игольчатых кристаллов. После сушки на воздухе в течение 72 ч растирают их в ступке и отмывают от NaCl метанолом. Полученный комплекс $[\text{Cr}_3\text{O} \cdot (\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ сиреневого цвета, хорошо растворим в воде, этаноле и т. д.

К спиртовому раствору FeCl_3 добавляют раствор глицината натрия в минимальном количестве воды до отношения $\text{Fe}^{3+} : \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COONa} = 1 : 2$. С течением времени из смеси выпадают светло-коричневые кристаллы. Их сушат, растирают в ступке, отмывают метанолом от NaCl . Полученный $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ растворим в воде и при нагревании в диметилсульфоксиде.

10.20. Оптически активные комплексы кобальта (III).

Так как зеркальные антиподы обладают одинаковыми физическими свойствами, в том числе энергией образования, то синтез их из оптически неактивных соединений всегда приводит к образованию оптически неактивной смеси, содержащей одинаковые количества обоих изомеров. Разделение антиподов, например, ионов $[d, l\text{-}[\text{CoEn}_3]^{3+}$, основано на их реакции с оптически активными веществами, например, с d -тарtrat-ионом, при этом получают вещества, содержащие два оптически активных центра и не являющиеся зеркальными изомерами по отношению друг к другу, например $[d\text{-CoEn}_3] \cdot (d\text{-Tart})\text{Br}$ и $[l\text{-CoEn}_3] \cdot (d\text{-Tart})\text{Br}$. Физические свойства, растворимость и некоторые другие характеристики таких веществ (так называемых диастереомеров) различны, что создает возможность их разделения. Рассмотрим этапы такого синтеза.

а) Рацемический бромид трис(этилендиамин)кобальта(III), $[d, l\text{-CoEn}_3]\text{Br}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; En — этилендиамин, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$.

Через смесь 10 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 150 г 10%-ного водного раствора этилендиамина в присутствии активированного угля пропускают в течение нескольких часов воздух для окисления Co(II) . Бурый раствор подкисляют соляной кислотой, отделяют от угля, упаривают до выделения кристаллов. Кристаллы отделяют, растворяют их в воде и к полученному раствору прибавляют небольшое количество NH_4NO_3 . При этом в осадок выпадает $[1,6\text{-CoEn}_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$. Этот осадок отфильтровывают, к фильтрату добавляют концентрированный раствор NaBr . Выделяются желтые игольчатые кристаллы рацемата $[\text{CoEn}_3]\text{Br}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, имеющие температуру плавления 271°C .

б) Расщепление рацемата $[\text{CoEn}_3]\text{Br}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с помощью d -винной кислоты.

Растворяют в воде 100 г $[\text{CoEn}_3]\text{Br}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; к раствору прибавляют раствор 68,3 г тарtrата серебра, необходимого для осаждения двух грамм-атомов брома из рацемата. Раствор кипятят, осадок AgBr отфильтровывают и промывают кипящей водой до тех пор, пока она не перестанет окрашиваться в желтый цвет. Фильтрат

и промывные воды объединяют, упаривают и ставят на кристаллизацию. Выделившиеся пластинки соли $[d\text{-CoEn}_3] (d\text{-Tart})\text{Br}$ отфильтровывают. При дальнейшем концентрировании маточного раствора получают еще некоторое количество рацемата и отделяют его от раствора. Маточный раствор затвердевает в виде студенистой массы, состоящей из $[l\text{-CoEn}_3] (d\text{-Tart})\text{Br}$, загрязненного небольшим количеством d, d -изомера. Соль $[d\text{-CoEn}_3] (d\text{-Tart})\text{Br}$ перекристаллизовывают из воды, получают желтые кристаллы. Определяют молярный коэффициент вращения полученной соли в водном растворе, т. е. коэффициент α_m в уравнении типа Бугера-Ламберта-Бера:

$$\alpha = \alpha_m lc,$$

где α — угол вращения раствора с концентрацией c . Значения l и c следует подбирать таким образом, чтобы α был меньше 360° , так как в противном случае наблюдается угол $\alpha - 360 n$.

в) Синтез l -трис(этилендиамин) кобальтибромида, $[l\text{-CoEn}_3]\text{Br}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

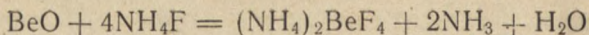
Студенистую массу $[l\text{-CoEn}_3] (d\text{-Tart})\text{Br}$, полученную в предыдущем синтезе, растирают с теплой HBr . Выделяющийся труднорастворимый рацемический бромид-тарtrat отфильтровывают. При стоянии из фильтрата кристаллизуется $[l\text{-CoEn}_3]\text{Br}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который можно перекристаллизовать из горячей воды. Соль представляет собой желтоватые кристаллы. Определяют молярный коэффициент вращения соли в водном растворе.

Вполне аналогично из d, d -бромид-тарtrата можно синтезировать d -трис(этилендиамин) кобальтибромид.

10.21. Оптимизация условий синтезов.

Ниже приводятся краткие описания методик синтезов комплексных соединений, которые предлагаются студентам для уточнения и оптимизации методики их проведения. Студент может использовать как «химические» идеи усовершенствования, так и аппаратные; в ряде случаев предлагается использовать методы математического планирования эксперимента. Работа, таким образом, сводится к многократному выполнению в изменяющихся условиях и к сопоставлению по критерию выхода продукта одного из следующих процессов:

— синтез $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ путем взаимодействия BeO с NH_4F по реакции



при 150—200° С (продукт разлагается при 230—270° С до NH_4BeF_3);

— синтез $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ или $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ путем взаимодействия Fe_2O_3 или Al_2O_3 с NH_4F при 210° С;

— синтез тетрахлорокобальтатов тетраалкиламмониев путем растирания $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с хлоридами тетраалкиламмониев. Смесь плавится при комнатной температуре в собственной кристаллизационной воде. После упаривания синий остаток растворяют в органических растворителях и выделяют продукт добавлением эфира

— синтез $\text{H}_2\text{PbCl}_6 \cdot 4\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ путем суспендирования PbO_2 в диметилформамиде, пропускания через взвесь газообразного HCl и последующего охлаждения прозрачного раствора;

— синтез желто-оранжевого кристаллического гигроскопичного вещества $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{FeCl}_7$, структура которого $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4[\text{FeCl}_6]\text{Cl}$, путем взаимодействия метиламмонийхлорида с FeCl_3 в конц. HCl .

11. Анализ колебательных спектров комплексных соединений

Пренебрегая поступательным движением комплексной частицы, энергию ее в первом приближении можно разделить на три аддитивные составляющие, связанные с: 1) вращением молекулы как целого; 2) колебаниями атомов, образующих молекулу; 3) движением электронов внутри частицы. Вращательные уровни энергии (рис. 11) расположены близко друг к другу, и переходы между ними характеризуются малыми частотами ($1\text{—}100\text{ см}^{-1}$). Частоты ν имеют размерность с^{-1} ; принято без специальных оговорок употреблять вместо частот пропорциональные им волновые числа, размерность которых см^{-1} . Переходы между колебательными уровнями характеризуются большими частотами ($100\text{—}10000\text{ см}^{-1}$). Электронные переходы обычно проявляются в области десятков тысяч обратных сантиметров и сопровождаются изменением колебательного и вращательного состояния частицы, колебательные переходы сопровождаются также изменением вращательной энергии.

Если при колебании меняется длина связи, то такие колебания называют валентными (рис. 12). Если колебания совершаются перпендикулярно направлению связи и длины связей постоянны, то речь идет о деформационных колебаниях (веерные, маятниковые, крутильные,



Рис. 11. Уровни энергии двухатомной молекулы

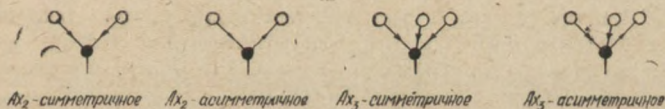


Рис. 12. Формы валентных колебаний

ножничные — рис. 13). Деформационные колебания сопровождаются изменением валентного угла.

Молекула, содержащая n атомов, имеет $3n-6$ (если она нелинейная) или $3n-5$ (линейная) типов колебаний. Так, молекула H_2O имеет $3 \cdot 3 - 6 = 3$ типа колебаний: два из них (валентные) сопровождаются периодиче-

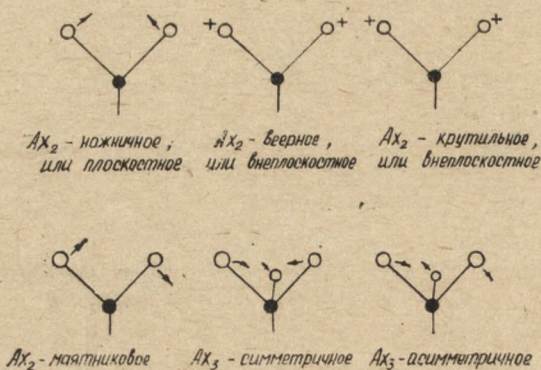


Рис. 13. Формы деформационных колебаний

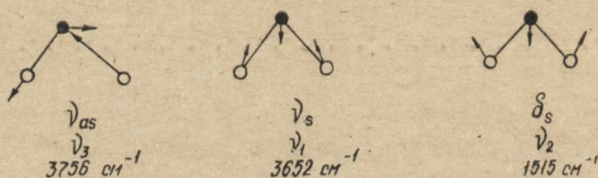


Рис. 14. Типы колебаний молекулы H_2O

ским изменением длин связей (ν_1 и ν_3) (рис. 14), третий (ν_2) — деформационный — приводит к изменению валентного угла НОН .

В колебательных спектрах проявляются только те колебания, которые разрешены правилами отбора, а последние связаны с симметрией комплексной частицы.

Строгая интерпретация ИК-спектра должна базироваться на формулировке механической модели молекулы, расчете частот колебаний такой молекулы и сопоставлении результатов с экспериментально полученным спектром. В рамках данного практикума, а зачастую и в исследовательской работе используется упрощенный метод «характеристических частот». Он основан на предполо-

Таблица 8

Характеристические частоты поглощения различных групп атомов

Типы колебаний		Частоты, см ⁻¹
Карбоновые кислоты		
ν_{O-H}	для свободного фрагмента ОН в $-COOH$	3560—3500 (ср.)
ν_{O-H}	для связанного водородной связью фрагмента ОН в $-COOH$	2700—2500 (сл.)
$\nu_{C=O}$	в насыщенных алифатиче- ских кислотах	1725—1700 (с.)
$\nu_{C=O}$	в α , β -ненасыщенных кис- лотах	1715—1690 (с.)
$\nu_{C=O}$	в ароматических кислотах	1700—1680 (с.)
$\nu_{C=O}$ или δ_{O-H}	{	1440—1395 (сл.)
		1320—1211 (с.)
ν_{sCOO-}		1610—1550 (с.)
ν_{asCOO-}		1420—1300 (с.)
Ароматические соединения		
ν_{C-H}		3030 (с.)
$\nu_{C=C}$,	плоскостные колебания скелета	1600—1500
Спирты и фенолы		
ν_{O-H} ,	несвязанная группа ОН	3650—3590 (узкая полоса)
ν_{O-H}	при межмолекулярных водо- родных связях	3550—3450 (узкая полоса)
δ_{O-H} и ν_{C-O} в первичных спиртах	{	1050 (с.)
		1350—1260 (с.)
δ_{O-H} и ν_{C-O} во вторичных спиртах	{	1100 (с.)
		1350—1260 (с.)
δ_{O-H} и ν_{C-O} в третичных спиртах	{	1150 (с.)
		1410—1310 (с.)

Продолжение табл. 8

$\delta_{\text{O-H}}$ и $\nu_{\text{C-O}}$ в фенолах

{ 1200 (с.)
1410—1310 (с.)

Эфиры и перекиси

$\nu_{\text{C-O}}$	в простых ароматических эфирах	1270—1230 (оч. с.)
$\nu_{\text{C-O-C}}$	в простых алифатических эфирах	1150—1060
$\nu_{\text{O-O}}$	в алифатических соединениях	890—820
$\nu_{\text{C=O}}$	в ароматических перекисях	1000
$\nu_{\text{C=O}}$	в насыщенных сложных эфирах	1750—1735
$\nu_{\text{C-O}}$	в α , β -ненасыщенных сложных эфирах	1730—1717

Кетоны и альдегиды

$\nu_{\text{C=O}}$	в α , β -ненасыщенных кетонах	1685—1665
$\nu_{\text{C=O}}$	в насыщенных кетонах с открытой цепью	1725—1705
$\nu_{\text{C=O}}$	в α -дикетонах с группой $-\text{CO}-\text{CO}-$	1730—1710
$\nu_{\text{C=O}}$	в β -дикетонах с возможной енолизацией ($-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-$)	1640—1540
$\nu_{\text{C=O}}$	в насыщенных алифатических альдегидах	1740—1720
$\nu_{\text{C=O}}$	в α , β -ненасыщенных альдегидах	1705—1680
$\delta_{\text{C-H}}$		2900—2700 (сл.)
$\nu_{\text{C-H}}$		975 — 780 (сп.)

Амиды

$\nu_{\text{N-H}}$	свободная группа NH у первичных амидов	3500, 3400 (сп.)
$\nu_{\text{N-H}}$	связанная группа NH у первичных амидов	3350, 3180 (сп.)
$\nu_{\text{N-H}}$	свободная группа NH, цис- и транс-	3440—3420; 3460—3400
$\nu_{\text{C=O}}$	первичные амиды твердые	1650 (с.)
$\nu_{\text{C=O}}$	вторичные амиды твердые	1680—1630
$\nu_{\text{C=O}}$	третичные амиды твердые	1670—1630

Продолжение табл. 8

$\nu_{C=O}$	циклические амиды	1680—1750
Аминокислоты		
$\nu_{NH_3^+}$		3130—3030 (ср.)
ν_{COO^-}		1600—1560 (с.)
$\nu_{C=O}$	карбонил из неонизированной группы $—COOH$	1750—1700 (с.)
Амины и имины		
ν_{N-H}	в первичных аминах	3500—3300 (ср.)
ν_{N-H}	во вторичных аминах	3500—3300 (ср.)
ν_{N-H}	в иминах	3400—3300 (ср.)
δ_{N-H}	в первичных и вторичных аминах	{ 1650—1590 1650—1550
ν_{C-N}	в первичных, вторичных и третичных ароматических аминах	{ 1340—1250 с.) 1350—1280 (с.) 1360—1310 (с.)
ν_{C-N}	в алифатических аминах	1220—1020; 1410
δ_{CH_3-N}		1460—1430
Гетероциклические ароматические соединения		
ν_{C-H}	у пиридинов и хинолинов	3020 (с.)
$\nu_{C=C}$ и $\nu_{C=N}$		1660—1590
δ_{C-H}	и колебания кольца	1200 (с.)
ν_{C-H}	у пиримидинов	3060—3010
$\nu_{C=C}, \nu_{C=N}$	у пиримидинов	1580—1520 (ср.)
Сульфоксиды		
$\nu_{S=O}$		1070—1030
Неорганические ионы		
Карбонаты, CO_3^{2-}		{ 1450—1410 (оч. с.) 880—860 (ср.)
Сульфаты, SO_4^{2-}		1130—1080 (оч. с.), 680—610 (ср.)

Продолжение табл. 8

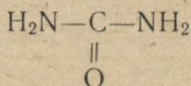
Нитраты, NO_3^-		1380—1350 (оч. с.), 840—815 (ср.)
Аммоний, NH_4^+		3300—3300 (оч. с.), 1430—1390 (с.)
Фосфаты PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-		1100—1000 (с.)
	Силикаты всех типов	1100—900 (с.)
	Цианиды, тиоцианаты	2200—2000 (с.)
Нитросоединения		
$\nu\text{-C-NO}_2$	у ароматических нитросоединений	{ 1570—1500, 1370—1300
$\nu\text{-O-NO}_2$		{ 1650—1600, 1300—1250
Окиси аминов		
$\nu\text{N}^+-\text{O}^-$		1300—1200
Фосфорорганические соединения		
$\nu\text{P=O}$	для свободной группы P=O	1350—1250
$\nu\text{P=O}$	при наличии водородной связи	1250—1150
$\nu\text{P-O-C}$	в ароматических соединениях	1240—1190
$\nu\text{P-O-C}$	в алифатических соединениях	1050—990
$\nu\text{P-O-H}$		2700—2560 (широкая полоса)
$\nu\text{P-H}$		2440—2350
$\nu\text{P-C}_2\text{H}_5$		1450—1435
$\nu\text{P-CH}_3$		1320—1280

жении, что колебания отдельной функциональной группы сравнительно мало зависят от свойств и строения остальной части молекулы. Это предположение близко к истине, если атомы, участвующие в колебании, значительно отличаются от других атомов молекулы по массе или же силовая постоянная связи или угла сильно отличается от силовых постоянных других связей (углов). В частности, эти условия охватывают связи с участием

атома Н, кратные связи. В остальных случаях применимость предположения ограничена. Тем не менее таблицы характеристических частот (табл. 8) являются наиболее употребительным средством расшифровки ИК-спектров. Наблюдаемые в реальных спектрах смещения этих частот в результате влияния остальных частей молекулы используются для характеристики этого влияния.

По числу характеристических полос в ИК-спектре можно судить о симметрии комплекса, так как правила отбора ведут к упрощению спектров высокосимметричных соединений. Так, в многоатомной молекуле, имеющей центр симметрии, колебания, симметричные относительно этого центра, не проявляются. Это позволяет отличать цис-изомеры (есть колебания) от транс-изомеров. Другой пример — поглощение иона SO_4^{2-} . В свободном виде он имеет симметрию T_d и две полосы поглощения: 613 и 1104 см^{-1} . В комплексе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ координированная монодентатно сульфатная группа имеет более низкую симметрию C_{3v} (так как длина одной из связей S—O изменена по сравнению с остальными). В спектре появляется шесть полос: 604; 645; 438; 770; 1032—1044 и 1117—1143 см^{-1} . У мостиковых сульфат-ионов симметрия понижена до C_{2v} и появляется еще больше полос в спектре.

Удобно проследивать по ИК-спектрам за изменениями кратности связей. Так, мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ может координироваться через донорные атомы азота либо кислорода. При этом кратность связей, существующая в свободном лиганде



изменяется по-разному: при связывании через кислород кратность связи $\text{C}=\text{O}$ и соответствующая ей частота валентного колебания понизятся, а связи C—N — повысятся. При связывании через атом азота должна наблюдаться обратная картина. Сравним эти частоты в спектрах комплексов Pt (II) и Cr (III) со спектром свободной мочевины:

	$\text{Pt}(\text{urea})_2\text{Cl}_2$	urea	$[\text{Cr}(\text{urea})_6]\text{Cl}_3$
$\nu(\text{CO}), \text{см}^{-1}$	1725	1683	1505
$\nu(\text{CN}), \text{см}^{-1}$	1395	1471	1505

Получается, что Pt(II) образует связь с мочевиной за счет атома азота, а хром (III) — за счет кислорода. Полосы $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{CN})$ в комплексе хрома перекрываются, образуя одну полосу 1505 см^{-1} .

Рассмотрим характеристические частоты некоторых функциональных групп, входящих в состав лигандов.

Для спектров карбоновых кислот и их солей характерны интенсивные полосы поглощения группы —COOH в области $1700\text{—}1750 \text{ см}^{-1}$ или же полосы поглощения группы —COO⁻; $1570\text{—}1590 \text{ см}^{-1}$ (асимметричное колебание, $\nu_{\text{C-Oas}}$) и $1400\text{—}1420 \text{ см}^{-1}$ (симметричное колебание, $\nu_{\text{C-Os}}$). Такое различие в поглощении —COOH и —COO⁻ позволяет надежно определить, ионизирована или нет карбоксильная группа в комплексе. Правда, надо учитывать, что координация группы —COOH снижает $\nu_{\text{C=O}}$. Так, в работе Л. И. Мартыненко и Н. П. Потаповой показано, что в кислых солях ЭДТА с Ni^{2+} и La^{3+} эта величина составляет 1670 см^{-1} , а факт координации неионизированной группы —COOH установлен рентгеноструктурным анализом.

Во всех случаях нужно учитывать возможность влияния на положение полос со стороны водородных связей.

Полосы поглощения связи C—H расположены в области $2800\text{—}3100 \text{ см}^{-1}$ и часто маскируются широкими полосами поглощения связей O—H и N—H. В спектрах свободных аминов полосы валентных колебаний связей N—H расположены в области $3000\text{—}3500 \text{ см}^{-1}$, деформационные колебания — в области $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$. В спектрах комплексов полосы $\nu_{\text{N—H}}$ шире, а значение их частот ниже, чем в спектрах свободных аминов.

К $\nu_{\text{C—N}}$ отнесены полосы в области $1050\text{—}1150 \text{ см}^{-1}$, цианид-ионы в комплексах поглощают при $2000\text{—}2200 \text{ см}^{-1}$.

Ион OH⁻ характеризуется узкой полосой при $3500\text{—}3700 \text{ см}^{-1}$, т. е. с частотой более высокой, чем $\nu_{\text{O—H}}$ воды ($3200\text{—}3600 \text{ см}^{-1}$). Межмолекулярные водородные связи уширяют полосу $\nu_{\text{O—H}}$ гидроксила и сдвигают ее до $3200\text{—}3450 \text{ см}^{-1}$, координация иона OH⁻ также сдвигает его полосу поглощения в более низкочастотную область.

Наличие воды в образце можно обнаружить по ее двум характеристическим полосам поглощения при 1650 и $3200\text{—}3600 \text{ см}^{-1}$. Если вода присутствует в клатратной форме, то к этим полосам добавляется поглощение в об-

ласти 300—600 см^{-1} . Если вода координирована ионом металла, часто имеется дополнительная полоса в области 650—880 см^{-1} .

Для некоординированного аммиака характерны следующие типы колебаний: $\nu_1=3335 \text{ см}^{-1}$ (симметричное валентное колебание связи N—H); $\nu_2=3415$ (дважды вырожденное валентное колебание); $\nu_3=933 \text{ см}^{-1}$ и 956 см^{-1} — расщепленная полоса симметричного деформационного колебания; $\nu_4=1631 \text{ см}^{-1}$ — дважды вырожденное деформационное колебание. В спектрах поглощения комплексов, содержащих координированные молекулы NH_3 , проявляются дополнительно маятниковые колебания связанные с изменением угла M—N—H. Частоты их в комплексах $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, равны 827, 650, 678, 757 и 732 см^{-1} соответственно. Симметричные деформационные колебания NH_3 , как правило, увеличиваются при комплексообразовании на 300—400 см^{-1} .

Практическое задание

Подготовить к съемке лиганд, натриевую соль лиганда и координационное соединение, получить ИК-спектры этих веществ и интерпретировать их.

Порядок выполнения работы: примерно 50 мг препарата тщательно растирают в агатовой ступке. Суспензию образца в вазелиновом масле наносят на пластину из KBr и снимают спектр в области 400—3700 см^{-1} . В области 2800—3100 и 1300—1500 см^{-1} вазелиновое масло имеет собственные полосы поглощения, поэтому необходимо иметь спектр вазелинового масла для сравнения. Если в этих областях ожидаются существенные для интерпретации структуры комплекса полосы, желательно получить спектры исследуемых веществ либо запрессованных в таблетки KBr, либо в виде суспензии образца в гексахлорбутадиене, нанесенной на пластину из NaCl.

Составляют таблицу полос и их отнесения по форме табл. 9.

Т а б л и ц а 9

Схема представления данных при интерпретации
ИК-спектров комплексных соединений

Отнесение полосы	ν , см^{-1}		
	Лиганд	Натриевая соль лиганда	Комплекс

12. Исследование комплексных соединений в растворе методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР)

Нуклоны (протоны и нейтроны) обладают магнитным моментом, которому соответствует спин частицы $I=0,5$. Ядра атомов, составленные из четного числа нуклонов, имеют магнитный момент, равный нулю, а из нечетного (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P и т. д.) — магнитный момент с $I=0,5$. Ядерный магнитный момент μ_N связан с I выражением

$$\mu_N = g_N \mu_0 I,$$

где μ_0 — ядерный магнетон ($\mu_0 = e\hbar/2Mc = 5,049 \cdot 10^{-24}$ эрг/Гс, M — масса протона). Ядерный g_N -фактор определяется экспериментально. Для ядра ^1H $g_N = 5,585$.

В магнитном поле напряженности H_0 направленность магнитных моментов квантуется: они могут ориентироваться либо по полю (ядерное спиновое квантовое число $m_I = 1/2$, это энергетически выгодная ориентация — см. рис. 15), либо против поля ($m_I = -1/2$).

Разность энергий этих двух уровней

$$\Delta E = 2\mu_N H_0 = \mu_N H_0 / I.$$

Отношение равновесного числа протонов, занимающих верхний (n_-) и нижний (n_+) уровень, можно оценить по уравнению Больцмана:

$$\left(\frac{n_-}{n_+} \right)_{\text{равн}} = e^{-\Delta E/kT} = e^{-\mu_N H_0 / IkT}.$$

При невысоких H_0 и существенном тепловом движении n_+ сопоставимо с n_- , т. е. оба уровня заселены почти одинаково. Так, при 25°C и $H_0 = 10^4$ Гс, $n_+/n_- = 1,0000066$.

Если на ядерную систему действует электромагнитное поле с резонансной частотой ν , т. е.

$$\mu_N H_0 / \hbar = \nu, \quad (13.1)$$

то создается возможность поглощения энергии путем перевода ядер в высшее энергетическое состояние (увеличение n_- за счет n_+). Наличие обратного процесса, т. е.

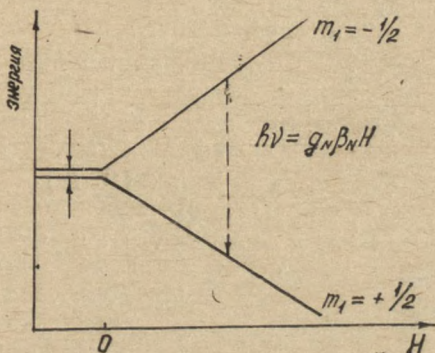


Рис. 15. Схема энергетических уровней протона в магнитном поле

возвращения ядер из возбужденного состояния в основное с выделением энергии, так называемой спин-решеточной релаксации, приводит в условиях наложенного поля к некоторому новому стационарному отношению n_-/n_+ ,

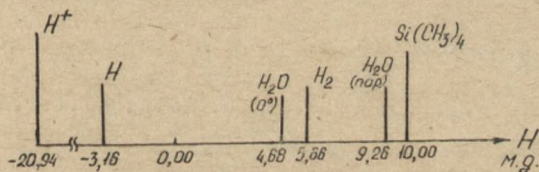


Рис. 16. Положение сигналов атомов водорода в спектрах ПМР соединений относительно линии 10 м. д. $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (H^+ , H и H_2 в газовой фазе)

а при снятии поля — к возвращению в состояние равновесия.

Из уравнения (13,1) видно, что условия для ядерного резонансного поглощения можно создать, подобрав либо необходимую частоту ν при заданном H_0 , либо необходимую H_0 при заданной ν . Технически удобнее проводить эксперимент при постоянной частоте ν и переменном поле H_0 . Приборы, измеряющие поглощение электромагнитных колебаний веществом, находящимся в магнитном поле, называются ЯМР-спектрометрами.

Для учета влияния электронов молекулы на поле H , наблюдающееся вблизи конкретного ядра, вводят постоянную экранирования

$$\sigma = (H - H_0)/H_0,$$

где H_0 — резонансное поле свободного ядра; H — резонансное поле ядра в рассматриваемой позиции молекулы. Константа экранирования σ имеет порядок 10^{-6} и обычно выражается в миллионных долях (м. д.).

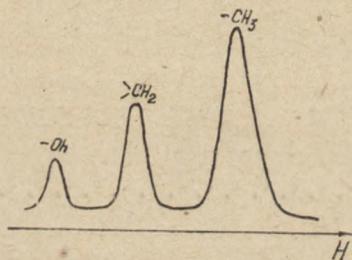


Рис. 17. Спектр протонного магнитного резонанса низкого разрешения для C_2H_5OH

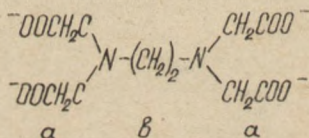


Рис. 18. Положение неэквивалентных протонов α и β аниона этилендиаминтетрауксусной кислоты

В зависимости от электронного окружения ядра константа экранирования изменяется, а в связи с этим изменяется и резонансная частота поглощения. Это явление называется химическим сдвигом, сокращенно — химсдвигом. Химсдвиг протонного магнитного резонанса (ПМР) обычно измеряют не относительно свободного протона, а относительно химсдвига некоторого стандартного соединения в том же растворителе, что и исследуемое. Часто в качестве внутреннего стандарта, т. е. вещества, внесенного непосредственно в исследуемую пробу, используют $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, положение узкой линии которого (рис. 16)

принимают за 10 м. д.

Чем выше значения химсдвига δ , тем в более сильном поле H наступает резонанс. Это означает, что яд-

ра более эффективно экранированы окружающими электронами. Так, в спектре ПМР этилового спирта (рис. 17) сигнал от протона, который связан с электроотрицательным атомом кислорода и поэтому экранирован меньше других, расположен в области более слабых полей. Площади под пиками пропорциональны числу протонов в эквивалентных позициях: в данном случае единице — для группы ОН, двум — для метиленовой и трем — для метальной группы.

В ЯМР эквивалентными считаются такие положения ядер, при которых число соседей и их химическая природа одинаковы. В первую очередь на положение сигнала от протонов влияет состав группы, в которую они входят: на примере спектра этанола (при не очень низких температурах) мы видели, что протоны метиленовой группы эквивалентны между собой и аналогичная эквивалентность наблюдается между протонами метильной группы. Во-вторых, на положение сигнала влияет ближайшее окружение функциональных групп. Так, в анионе ЭДТА⁴⁻ протоны обеих метиленовых групп (рис. 18) центральной части (α -протоны) эквивалентны друг другу, но не эквивалентны протонам метиленовых групп, входящих во фрагмент— CH_2 — COO^- (b -протонам).

На возможность раздельного наблюдения неэквивалентных протонов существенно влияет характер их связи в молекуле. При малой подвижности (т. е. инертности) протонов сигналы от неэквивалентных протонов разрешаются. Если же между различными неэквивалентными конфигурациями возможен быстрый обмен, то наблюдается усредненный сигнал от этих конфигураций.

При вхождении лиганда в комплекс могут наблюдаться следующие явления:

1) если ион металла парамагнитен, то это вызовет большой так называемый парамагнитный сдвиг сигналов всех протонов, находящихся вблизи ядра иона металла;

2) если ион металла диамагнитен, то это вызовет изменение химсдвигов протонов донорных функциональных группировок лиганда, участвующих в комплексообразовании, за счет изменения экранирования. В обоих случаях может наблюдаться усреднение химсдвига, вызванного металлом, за счет обмена связанных и свободных лигандов и за счет обмена между связанными лиганда-

ми, координированными различным способом (связываемыми изомерами). Таким образом, вполне однозначные выводы о способе координации лиганда получаются только для инертных комплексов, в которых оба указанных типа обмена затруднены.

Изучение комплексообразования методом ЯМР высокого разрешения ведут двояко: если обмен протонов между связанными и несвязанными с металлом группами лиганда медленный, то следят за расщеплением сигналов от этих групп. Если обмен быстрый, следят за смещением усредненного сигнала, положение которого зависит от выхода комплекса.

Для отнесения сигналов обычно следят за смещением сигналов несвязанных групп при изменении рН раствора. Отношение числа связанных и несвязанных групп в лиганде определяют по отношению площадей соответствующих сигналов. Так, протонов типа *a* в ЭДТА⁴⁻ четыре, протонов типа *b* восемь. В спектрах ЯМР эти протоны дают сигналы с соотношением площадей 1:2. Проследив за смещением сигналов от этих протонов в зависимости от рН раствора, можно установить последовательность протонирования донорных атомов азота и кислорода: удаленные от протонов группы *a* донорные атомы кислорода слабо влияют на сигнал от них, и поэтому протонирование карбоксильных групп почти не влияет на этот сигнал, заметно смещая только сигнал протонов *b*.

Практическое задание

Методом ЯМР исследовать протонирование и комплексообразование с лантаном аниона ЭДТА⁴⁻. Для этого получить спектры раствора Na₂H₂ЭДТА и раствора, содержащего Na₂H₂ЭДТА и ионы La³⁺. В этих растворах следует создать при помощи NaCl ионную силу 1,0; изменять рН растворов в диапазоне 1—12,5 добавками сильных кислот и оснований. В качестве внешнего стандарта использовать бензол.

Необходимые реактивы: 0,4 М раствор трилона Б, т. е. Na₂H₂ ЭДТА; 0,8 М и концентрированные растворы КОН, 4 М раствор NaCl, 0,4 М раствор LaCl₃, 0,1 и 1 М растворы HCl и раствор 0,002 М HCl, имеющий *I*=1; буферные растворы с рН 3,56; 4,01; 6,78; 7,01 и 9,18.

Порядок выполнения работы. 1. Приготовить 18 растворов, имеющих $c_{\text{ЭДТА}} = 0,1 \text{ М}$, $I = 1$ и $p[\text{H}]$ от 0,4 до 12,5. Для этого в мерные колбы объемом 25 мл внести по 6,25 мл 0,4 М раствора $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$, переменные количества 0,1 или 1 М HCl или 0,8 М KOH и необходимые для создания $I = 1$ количества 4 М раствора NaCl ; довести до метки. Основное количество проб сосредоточить в районах $p\text{H}$ от 5 до 7 и от 9 до 11.

Во избежание выпадения осадка $\text{H}_4\text{ЭДТА}$ сразу же после приготовления растворов измерить их $p[\text{H}]$ и получить спектры ЯМР (рабочая частота спектрометра 60 МГц).

2. Приготовить 15 растворов, имеющих $c_{\text{La}} = c_{\text{ЭДТА}} = 0,1 \text{ М}$; $I = 1$ и $p[\text{H}]$ от 2,5 до 12. Для этого в мерные колбы объемом 25 мл внести по 6,25 мл 0,4 М растворов $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$ и LaCl_3 , переменные количества растворов щелочи или кислоты, 4 М раствор NaCl и довести водой до метки. Сразу же измерить $p[\text{H}]$ растворов и получить спектры ЯМР.

После определения положения сигналов a и b в спектрах лиганда и комплекса в зависимости от $p[\text{H}]$ необходимо: построить график зависимости положения сигнала от $p[\text{H}]$ для сигналов a и b в отдельности; составить таблицу по образцу табл. 10; по характеру и величине смещения резонансных сигналов a и b в первой серии растворов сделать выводы о том, в каком порядке присоединяются протоны к донорным атомам азота и кислорода. Оценить pK по методике, аналогичной той, которая применяется для интерпретации зависимости оптической плотности лиганда от $p\text{H}$. По наличию или отсутствию расщепления сигналов сделать выводы о скорости обмена протона между аналогичными донорными атомами лиганда.

По характеру и величине смещения сигналов a и b во второй серии растворов по отношению к спектру несвязанного аниона ЭДТА^{4-} сделать вывод о характере связи иона металла с атомами кислорода и азота в лиганде; сделать также заключение, к какому донорному атому присоединяется протон при образовании комплекса LaHЭДТА из LaЭДТА^- .

Таблица 10

Форма представления данных о смещении резонансных сигналов протонов иона ЭДТА⁴⁻ при протонировании и комплексообразовании

Частица	Химсдвиг, м.д.			
	по отношению к бензолу		по отношению к аниону ЭДТА ⁴⁻	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>

ЭДТА⁴⁻

НЭДТА³⁻

Н₂ЭДТА²⁻

LaЭДТА⁻

LaНЭДТА

В лабораторном отчете приводят также спектры, полученные непосредственно с ЯМР-спектрометра. Их подклеивают, совмещая положение пиков внешнего стандарта.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ В ИЗУЧАЕМЫХ СИСТЕМАХ

1. Определение содержания металла в исходных и рабочих растворах

Содержание ионов рзэ, Sc^{3+} и Th^{4+} в исходных растворах солей с анионами неорганических кислот (HCl , HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4) определяют, титруя 5 мл примерно 0,005 М раствора соли, разбавленные до 50 мл водой (рН такого раствора должно быть не ниже 2) 0,005 М раствором трилона Б. В качестве индикатора добавляют 0,3 мл 0,1%-ного водного раствора ксиленолового оранжевого; перед титрованием создают в растворах лантаноидов рН 4—5, добавляя 0,1 г сухого уротропина на пробу, а в растворах Sc^{3+} и Th^{4+} — рН 2 с помощью HCl . В точке эквивалентности индикатор изменяет окраску с фиолетовой на желтую.

При чрезмерной свободной кислотности в растворах солей указанных катионов необходимо до добавления уротропина или HCl увеличить рН в растворе до 2—3 при помощи аммиака.

Раствор трилона Б готовят из точной навески перекристаллизованного из воды вещества. Концентрацию трилона Б устанавливают, титруя этим раствором по ксиленоловому оранжевому (как описано выше) раствор соли рзэ, Sc^{3+} или Th^{4+} , концентрация металла в котором определена весовым методом.

Таким же трилонометрическим методом можно определять содержание рзэ, скандия и тория в присутствии тех органических кислот (уксусная, молочная, фумаровая и т. д.), с анионами которых определяемые катионы образуют комплексы низкой устойчивости. Ионы рзэ титруются с ксиленоловым оранжевым в присутствии винной, щавелевой, аминоксусной, иминодиуксусной и ряда других кислот.

Если же присутствуют анионы, с которыми ионы металлов дают прочные комплексы (этилендиаминтетраацетат, 8-оксихинолинат, цитрат и др.) или окрашенные анионы, необходимо разрушение органических лигандов. Для этого отобранную аликвоту (более концентрированную, чем ранее: 5 мл ~ 0,05 М раствора соли металла, содержащего лиганд) кипятят с 5 мл конц. HNO_3 и 1 мл 30%-ной H_2O_2 , не допуская разбрызгивания. Раствор упаривают почти досуха, два—три раза добавляют по 30 мл воды и снова упаривают до полного выделения оксидов азота, разбавляют до 50 мл и титруют аликвоту (5 мл) трилоном Б, как описано ранее.

В присутствии анионов, дающих комплексы низкой и средней устойчивости (ацетат, лактат, оксалат, тартрат, цитрат и др.), ионы рзэ можно определить трилонометрически с помощью индикатора хромогена черного ЕТ-00. Для этого к 5 мл ~ 0,005 М раствора соли рзэ, разбавленным примерно до 50 мл, добавляют

30—50 мг лимонной кислоты, 2 мл аммиачно-аммонийного буфера с рН 6—8. Для приготовления буфера 28 г NH_4Cl и 150 мл концентрированного раствора аммиака разбавляют до 0,5 л. Раствор нагревают до кипения и осторожно (из-за локального вскипания) вносят на кончике шпателя такое количество индикатора, чтобы раствор имел красноватую окраску. Горячий раствор титруют 0,005 М раствором трилона Б до перехода окраски в синюю. Предварительно концентрацию трилона определяют таким же титрованием по раствору соли рзэ с известным содержанием металла.

Содержание Fe^{3+} определяют, титруя трилоном Б 5 мл $\sim 0,005$ М раствор соли Fe^{3+} с рН ~ 2 , разбавленного 50 мл 0,01 М раствора HCl . Раствор должен содержать две капли 10%-ного раствора сульфосалициловой кислоты и иметь температуру 70°C (не выше, так как Fe^{3+} из-за гидролиза может выпасть в осадок). Переход окраски индикатора—из красной в бесцветную, но раствор не обесцвечивается полностью из-за того, что комплекс Fe^{3+} с трилоном имеет желтый цвет.

Содержание иона Ce^{4+} определяют, титруя 5 мл $\sim 0,01$ М раствора соли Ce^{4+} в 20 мл 1 М H_2SO_4 0,01 М раствором соли Мора, тоже приготовленным на 1 М H_2SO_4 . Индикатором служит раствор ферроина, т. е. ярко-красного комплекса Fe^{2+} с 1,10-фенантролином. Этот раствор готовят растворением 1,485 г 1,10-фенантролина в 100 мл воды, содержащей 0,695 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. В пробу добавляют одну каплю индикатора; изменение окраски в ходе титрования—от желтой (окраска Ce^{4+}) через ряд промежуточных цветов до красной. Концентрацию титрующего раствора соли Fe^{2+} устанавливают перманганатометрически, 5 мл $\sim 0,01$ М раствора соли Fe^{2+} в 50 мл 1 М H_2SO_4 титруют 0,01 н. раствором KMnO_4 до появления слабой розовой окраски. Нормальность перманганата, в свою очередь, устанавливают по 0,01 н. (окислительно-восстановительный эквивалент!) раствору $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, приготовленному из точной навески $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. С этой целью 5 мл раствора щавелевой кислоты в 50 мл 1 М H_2SO_4 нагревают до 70°C и титруют перманганатом до слабо-розовой окраски. Так как растворы и KMnO_4 , и солей Fe^{2+} плохо хранятся, концентрацию их следует проверять чаще обычного.

Концентрацию ионов Hg^{2+} определяют с помощью роданида калия в присутствии солей Fe^{3+} . При титровании образуется малодиссоциированный роданид ртути $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, при добавлении избытка роданида появляется красное окрашивание. Титрование соли ртути (II) проводят следующим образом. К 15 мл $\sim 0,05$ М раствора соли Hg^{2+} в 30 мл 0,5 М HNO_3 прибавляют 1 мл раствора железоаммонийных квасцов (14 г в 100 мл раствора). Перемешивая пробу, медленно титруют ее раствором роданида при температуре ниже 15°C (охлаждение!) до появления не исчезающей бледно-коричневой окраски. При расчете 1 мл точно 0,1 М раствора роданида соответствует 10,03 мг ртути.

Концентрацию роданид-иона определяют методом Фольгардта, титруя, как описано выше, роданидом титрованный раствор соли серебра.

Содержание катионов Ga^{3+} и In^{3+} в их нитратах, из которых готовятся исходные и рабочие растворы, определяют весовым методом, прокаливая нитраты до оксидов при 500°C до постоянного веса.

2. Определение свободной кислотности в исходных растворах солей металлов

Если катион изучаемого металла гидролизует слабо, то свободную кислотность определяют путем рН-потенциометрического титрования со стеклянным электродом аликвоты 0,05 М раствора соли 0,02 М раствором бескарбонатной щелочи до тех пор, пока прибавление щелочи не станет мало влиять на изменение рН (щелочь затрачивается на образование гидроксида металла). Так индицируют точку эквивалентности в растворах солей Ca^{2+} , ионов рзэ и ряда других. Уточнить точку эквивалентности можно по графику

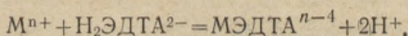
$$v = v_{\text{эkv}} + k/h,$$

где h — равновесная концентрация ионов водорода, рассчитанная из $p[\text{H}]$.

В растворах Ba^{2+} и еще менее гидролизующих катионов свободная кислотность определяется без помех со стороны иона металла.

Бескарбонатный раствор щелочи готовят разбавлением насыщенного при комнатной температуре раствора NaOH , хранящегося в парафинированной склянке. При разбавлении 5 мл этого раствора до 1 л получают $\sim 0,1$ М раствор, аликвоту которого разбавляют до концентрации $\sim 0,02$ М. Приготовленный таким образом раствор NaOH хранят в стационарной установке для титрования, защищая от действия CO_2 и от выщелачивания SiO_2 из стекла.

Чтобы определить свободную кислотность в растворах, содержащих сильно гидролизующиеся катионы (Hg^{2+} , Fe^{3+} , In^{3+} , Sc^{3+} , Th^{4+} и др.), эти катионы следует связать в прочный комплекс. Для этого предварительно устанавливают концентрацию иона M^{n+} в $\sim 0,005$ М его растворе и прибавляют к 5 мл последнего, по крайней мере, удвоенное количество молей трилона Б (например, 10 мл раствора с концентрацией тоже около 0,005 М). Смесь рН-потенциометрически титруют 0,02 М раствором щелочи до $p\text{H} \sim 10$. При этом щелочь затрачивается на титрование: а) свободной кислоты, содержащейся в аликвоте, — $c_{\text{H}}/v_{\text{M}}$; б) ионов водорода, вытесняемых металлом по реакции



т. е. $2c_{\text{M}}/v_{\text{M}}$; в) одного из ионов водорода кислой соли $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$ (второй оттитровывается отдельно в щелочной области), не вступившей в реакцию с ионом M^{n+} , $c_{\text{ЭДТА}} v_{\text{ЭДТА}}$ — $c_{\text{M}} v_{\text{M}}$. Таким образом, если концентрация щелочи $c_{\text{щ}}$ и объем ее, затраченный до точки эквивалентности $v_{\text{эkv}}$, то

$$c_{\text{H}}/M = (c_{\text{щ}} v_{\text{эkv}} - c_{\text{M}} v_{\text{M}} - c_{\text{ЭДТА}} v_{\text{ЭДТА}}) / v_{\text{M}}.$$

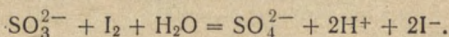
Если свободная кислотность в растворе соли металла низка, то для ее определения берут исходный, в 10 раз более концентрированный раствор.

Нужно иметь в виду, что в ряде случаев «свободная кислотность» может получиться отрицательной. Это обычно означает, что либо сама соль, из которой готовили раствор, при получении была частично гидролизована, а при изготовлении раствора это не было компенсировано добавками кислоты, либо же «индифферентная»

соль, служащая для создания ионной силы, имеет щелочные загрязнения. Эту вторую причину следует контролировать, рН-потенциометрически проверяя «титруемость» растворов индифферентной соли как кислотой, так и щелочью и принимая меры для устранения «титруемости».

3. Определение концентраций лигандов

Сульфит определяют иодометрически:



Для этого определенный объем титрованного раствора иода разбавляют водой приблизительно до 50 мл и титруют анализируемым раствором сульфита до полного обесцвечивания крахмала, прибавляемого в качестве индикатора в конце титрования (когда собственная окраска иода почти исчезает). Концентрацию раствора иода (как правило, содержащего KI) устанавливают с помощью вполне аналогичного титрования тиосульфатом.

Концентрации лигандов в виде кислот или кислых солей (кро-

ме трилона Б) устанавливают рН-потенциометрически. При этом нужно тщательно продумывать, ориентируясь на литературные значения рК диссоциации кислоты, какой вид имеет кривая титрования и оттитровыванию какого количества протонов соответствует та или иная точка эквивалентности. Так, у нитрилотриуксусной кислоты при $I=0,1$ $\text{pK}_1=1,89$; $\text{pK}_2=2,49$; $\text{pK}_3=9,73$. Так как разность между pK_1 и pK_2 существенно меньше 4 ед. рК, эти две ступени диссоциации не разделяются; получится расплывчатая зона буферности от рН 1,5 до рН 3,0. Разность pK_2 и pK_3 больше 4 ед. рК, поэтому третий протон титруется отдельно, зона буферности лежит в районе рН 9,5. Скачок между этими двумя зонами буферности (рис. 19) соответствует, таким образом, оттитровыванию первых двух протонов, и концентрацию лиганда в его растворе следует рассчитывать по формуле $c_L = 0,5c_{\text{щ экв}}/v_L$.

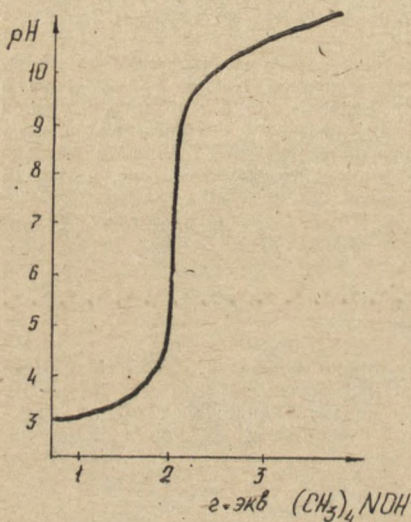


Рис. 19. Кривая нейтрализации 0,0021М раствора нитрилотриуксусной кислоты 0,1 М раствором гидроксида тетраметил-аммония

ме трилона Б) устанавливают рН-потенциометрически. При этом нужно тщательно продумывать, ориентируясь на литературные значения рК диссоциации кислоты, какой вид имеет кривая титрования и оттитровыванию какого количества протонов соответствует та или иная точка эквивалентности. Так, у нитрилотриуксусной кислоты при $I=0,1$ $\text{pK}_1=1,89$; $\text{pK}_2=2,49$; $\text{pK}_3=9,73$. Так как разность между pK_1 и pK_2 существенно меньше 4 ед. рК, эти две ступени диссоциации не разделяются; получится расплывчатая зона буферности от рН 1,5 до рН 3,0. Разность pK_2 и pK_3 больше 4 ед. рК, поэтому третий протон титруется отдельно, зона буферности лежит в районе рН 9,5. Скачок между этими двумя зонами буферности (рис. 19) соответствует, таким образом, оттитровыванию первых двух протонов, и концентрацию лиганда в его растворе следует рассчитывать по формуле $c_L = 0,5c_{\text{щ экв}}/v_L$.

Аналогичным образом можно показать, что у трилона Б (двухзамещенного этилендиаминтетраацетата натрия) и иминодиуксусной кислоты отдельно оттитровывается один протон, а у щавелевой, винной, лимонной и аконитовой совместно определяются все карбоксильные группы.

Непосредственное определение содержания аниона органической кислоты можно проводить, используя эмпирический титр раствора KMnO_4 , установленный по самой кислоте или ее соли в тех же условиях, в которых производится определение аниона в неизвестных растворах.

Для установления эмпирического титра KMnO_4 к навеске кислоты или ее соли, взятой с таким расчетом, чтобы содержание аниона в ней составляло 10 мг, приливают 10 мл 4 М раствора NaOH , 25 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 и выдерживают в течение 1,5 ч в темноте. После этого к смеси приливают 25 мл 2 М раствора H_2SO_4 и после 15 мин стояния — отмеренное количество 0,1 М раствора соли Мора до просветления. Избыток Fe^{2+} оттитровывают 0,1 н. раствором KMnO_4 и рассчитывают объем 0,1 н. раствора KMnO_4 , идущий на окисление 10 мг органического аниона. При этом учитывают результаты холостого опыта, в котором берут все реактивы в тех же количествах, за исключением определяемого органического вещества. Результат этого опыта позволяет указать ту часть перманганата, которая идет на окисление органических веществ, содержащихся в применяемых реактивах.

Галогенид-ионы определяют аргентометрически весовым или объемным методом. Галогениды серебра можно взвешивать после отделения их фильтрованием через стеклянный фильтр и высушивания при 110°C . К 100 мл раствора, содержащим аликвоту, соответствующую примерно 0,1 г галогенида, прибавляют 1 мл 6 М азотной кислоты и медленно, при перемешивании вливают 35 мл 0,1 М раствора AgNO_3 . Нагревают почти до кипения, перемешивают 1—2 мин, проверяют полноту осаждения и оставляют в темноте на 2 ч. Фильтруют через стеклянный фильтр № 3 и промывают осадок сначала 2—3 раза 0,01 М азотной кислотой, потом водой. Сушат при 110 — 120°C .

При объемном определении содержания хлорид-иона к 25 мл примерно 0,01 М анализируемого раствора приливают 5 мл 6 М HNO_3 и измеренное избыточное количество титрованного раствора нитрата серебра (20 мл $\sim 0,02$ М). Добавляют 3 мл нитробензола для улучшения коагуляции AgCl , 0,5 мл насыщенного раствора железо-аммиачных квасцов и энергично перемешивают. Избыток ионов серебра титруют 0,02 М раствором роданида до появления оранжевой окраски, сохраняющейся в течение 1 мин. Цвет раствора наблюдают, прекращая на время перемешивание и позволяя осадку осесть на дно сосуда.

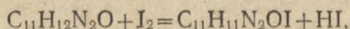
При титровании сильно разбавленных растворов очень удобен метод потенциометрического титрования галогенидов. В качестве индикаторного электрода берут серебряную проволоку. Каломельный электрод сравнения соединяют с сосудом для титрования через стакан с 0,1 М KNO_3 , в который со стороны каломельного электрода опущен агар-агаровый мостик с KCl , а со стороны титруемого раствора — такой же мостик с KNO_3 . Это необходимо, чтобы ион Cl^- из каломельного полуэлемента не диффундировал в титруемый раствор. При определении отбирают 15 мл примерно 0,001 М ра-

створа хлорида, создают в нём SnO_2 около 0,05 М и титруют при перемешивании магнитной мешалкой 0,01 М раствором AgNO_3 до потенциала, предварительно найденного калибровочным титрованием стандартного 0,001 М раствора NaCl , KBr или KI при той же ионной силе. Методом потенциометрического титрования можно титровать даже 10^{-4} М растворы галогенидов.

Содержание аммиака в комплексных соединениях, например в $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, можно определять упрощенным методом Кьельдаля. Для этого в колбу Вюрца заливают 200 мл воды, 10 мл 4 М NaOH , вносят несколько кусочков пористого фарфора и такую навеску соли, в которой ожидается количество NH_3 , соответствующее примерно 5 мл 0,05 М раствора его. При кипячении отгоняют около 150 мл жидкости, поглощая конденсирующиеся пары 2%-ным раствором борной кислоты. Нужно следить, чтобы не было перебросов щелочной жидкости из колбы Вюрца в поглотительную склянку; конец перехода аммиака в дистиллят устанавливают с помощью индикаторной бумаги на выходе из холодильника.

Титруют раствор борной кислоты, содержащий борат аммония, раствором HCl рН-потенциометрически.

Для определения антипирина используют реакцию его взаимодействия с иодом



в результате которой получается иодантипирин; при 100%-ном выходе 1 мл 0,1 н. раствора иода соответствует 9,4 мг антипирина.

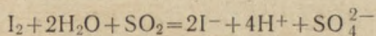
Лучше, однако, определить титр раствора иода эмпирически, оттитровав раствор чистого антипирина известной концентрации. К 4 мл 0,05 М раствора антипирина, которые содержат 37,6 мг этого вещества, и к 4—5 мл раствора анализируемой соли, содержащим примерно такое же количество антипирина, прибавляют по 1 г ацетата натрия и 15 мл 0,05 н. раствора I_2 . Образующийся осадок иодантипирина окрашен за счет адсорбированного на его поверхности иода. Колбы закрывают притертыми пробками и дают постоять 20 мин, после чего приливают к каждой пробе 10 мл хлороформа и непрореагировавший иод, экстрагированный хлороформом, титруют 0,1 или 0,05 н. раствором тиосульфата при сильном взбалтывании до полного обесцвечивания хлороформенного слоя. Параллельно ставят «холостой» опыт с участием всех реактивов за исключением антипирина. Вычисляют массу антипирина, окисляемого 1 мл используемого раствора иода, а затем — содержание антипирина в исследуемой соли.

Для определения содержания ацетилацетонат-иона в соли пользуются эмпирическим титром раствора соли Ce^{4+} , окисляющего ацетилацетон. К 2 мл 0,05 М раствора ацетилацетона, содержащего 9,9 мг иона Acac^- , и к определенному объему раствора или к навеске соли, в которых предположительно содержится близкое количество Acac^- , приливают по 10 мл 2 М H_2SO_4 , 10 мл 0,1 н. раствора $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (эквивалент окислительно-восстановительный!) в 1 М серной кислоте и выдерживают 30 мин, после чего избыток соли Ce^{4+} оттитровывают 0,1 н. раствором соли Мора. Одновременно ставят контрольный опыт с участием всех реагентов за исключением ацетилацетона. По результатам анализа чистых растворов ацетилацетона находят соотношение между количест-

вом Asac^- и объемом раствора Ce^{4+} , пошедшего на титрование, после чего вычисляют содержание Asac^- в исследуемом объекте.

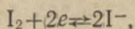
4. Определение воды в солях методом Фишера

Метод состоит в том, что окислительно-восстановительная реакция между иодом и SO_2 становится возможной только в присутствии воды:



или некоторых гидроксилсодержащих растворителей. Реактив Фишера выпускается промышленностью; представляет собой раствор иода, сернистого ангидрида и пиридина в метаноле, хранится он в защищенной от влаги установке для титрования. Перед применением устанавливают титр T реактива Фишера по навеске (20—30 мг) уксуснокислого натрия — $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Регистрацию конечной точки при титровании удобнее всего проводить биперометрическим способом, т. е. по току, протекающему между двумя индифферентными электродами, погруженными в раствор, подлежащий анализу. Если к таким электродам приложить постоянное напряжение, недостаточное для протекания электролиза, электроды поляризуются и ток практически отсутствует. После того как вода оттитрована, в системе появляется свободный иод и создаются условия для протекания электродных реакций



что приводит к резкому скачку тока, который регистрируется визуально по резкому движению стрелки микроамперметра. Точная регистрация индикаторного тока не является необходимой.

Удобно проводить титрование реактивом Фишера в специальном сосуде, в нижнюю часть которого введены платиновые электроды диаметром 1 мм и длиной 20 мм, к которым приложено напряжение не выше 500 мВ; содержимое сосуда перемешивается магнитной мешалкой и сухим воздухом; в верхней части делается вход для бюретки с реактивом. Для растворения исследуемых солей следует подбирать органические растворители, содержание воды в которых определено отдельно.

Приложение 2

ЗАДАЧИ ПО КУРСУ «ТЕОРИЯ ИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ»

1. При растворении каломели в воде установились следующие равновесные концентрации (г·ион/л):

$$[H^+] = 8,16 \cdot 10^{-6}; [Cl^-] = 8,40 \cdot 10^{-6}; [Hg_2^{2+}] = 1,90 \cdot 10^{-8};$$

$$[Hg^{2+}] = 1,46 \cdot 10^{-10}; [Hg_2OH^+] = 1 \cdot 10^{-7}; [HgOH^+] = 1,4 \cdot 10^{-8};$$

$$[Hg(OH)_2] = 4,03 \cdot 10^{-6}; [HgCl^+] = 2,7 \cdot 10^{-8}; [HgCl_2] = 3,3 \cdot 10^{-6}.$$

Рассчитать общие концентрации ртути, двухвалентной ртути и хлорида в растворе; растворимость каломели; функции F , ω и p для двухвалентной ртути. Объяснить появление $Hg(II)$.

2. Раствор хромата калия был подкислен серной кислотой и частично восстановлен ионами Fe^{2+} . Составить уравнение материального баланса по хрому в общем виде.

3. В табл. 11 приведена зависимость от температуры термодинамических констант протонизации пиперидина и аниона глицилаланина. Определить ΔG^0 , ΔH^0 и ΔS^0 реакций протонизации при 25°C.

Таблица 11

Зависимость констант протонизации пиперидина и аниона глицилаланина от температуры

$t, ^\circ C$	lgB_1		$t, ^\circ C$	lgB_1	
	Пиперидин	Глицилаланин		Пиперидин	Глицилаланин
0	11,963	—	25	11,123	3,1532
5	11,786	3,1364	30	10,974	3,1613
10	11,613	3,1400	35	10,818	3,1706
15	11,443	3,1424	40	10,670	3,1792
20	11,280	3,1460	45	10,526	3,1910
			50	10,384	3,2030

4. Зависимость значений pK диссоциации кислот от температуры часто передается уравнением

$$pK = A_1/T - A_2 + A_3T.$$

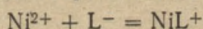
Найти значения ΔG^0 , ΔH^0 и ΔS^0 для процесса диссоциации при 25°C, используя данные табл. 12.

Таблица 12

Коэффициенты уравнения $pK = A_1/T - A_2 + A_3T$, описывающего зависимость констант диссоциации кислот от температуры

Кислота	A_1	A_2	$A_3 \cdot 10^3$
α -Динитрофенол	982,9	0,8585	5,5284
β -Динитрофенол	1031,4	2,2933	8,5816
γ -Динитрофенол	1271,6	1,1061	6,9365
2,3-Диметилфенол	3330,5	7,6765	23,5983
2,4-Диметилфенол	1598,5	-4,0481	3,8274
2,5-Диметилфенол	1958,0	-1,3915	8,1444
2,6-Диметилфенол	3020,1	5,6173	20,3876
3,4-Диметилфенол	1282,0	-5,6767	1,2500
3,5-Диметилфенол	2840,0	4,8538	18,4516
2, 3, 5-Триметилфенол	4244,6	13,6406	33,5989
2, 4, 6-Триметилфенол	2689,1	8,9740	16,3122

5. Для реакции комплексообразования Ni^{2+} с метионином



известны термодинамические характеристики для 25°C: $\Delta H^0 = -21,63$ кДж/моль; $\Delta S^0 = 33,9$ Дж/моль · К. Оценить константы устойчивости для 20, 25 и 30°C.

6. Для комплексообразования Ni^{2+} с анионом глицилсаркозина определены значения $\lg \kappa_1 = 4,44$; $\lg \kappa_2 = 3,65$ и $\lg \kappa_3 = 2,1$. Найти значения β_1 , β_2 и β_3 .

7. Воспользовавшись 3-м томом «Справочника химика», найти значения $\lg B$ для пиррофосфорной, мышьяковой, терефталевой, пи-колиновой и никотиновой кислот.

8. Для тартратных комплексов La^{3+} , Pb^{2+} и Mn^{2+} при $I=0,1$ и 25°C определены значения $\lg \beta_1$, равные 3,21; 3,15 и 2,49 соответственно, и значения $\lg k$ (k — константа протонизации), равные 3,17; 3,31 и 3,90. Рассчитать константы образования комплексов MHA из M и HA .

9. При 25°C были определены константы устойчивости азидного комплекса Fe^{3+} (т. е. FeN_3^{2+}) при различных ионных силах:

I	0,050	0,102	0,204	0,509	0,764
β_1	1,264	1,146	0,969	0,747	0,623

Вычислить значение β_1 для $I=0$ путем экстраполяции (использовать метод Хитчкока) и пересчетом на $I=0$ по уравнению Дэвиса или Сана—Гарриса—Магнуссона.

10. Для комплексов Ca^{2+} и Ba^{2+} с глутарат-ионом значения $\lg \beta_1$ равны соответственно 2,00 ($I=0,1$) и 2,04 ($I=0$) при 20°C. Привести обе константы к одинаковой ионной силе. Какой комплекс устойчивее?

11. Вывести формулу для вычисления ионной силы в каждой точке кривой титрования: а) при определении рК двухосновной кислоты (работа 1); б) в условиях метода Бьеррума (работа 2).

12. Вычислить ионную силу в условиях задачи 1.

13. С помощью учебника Н. А. Измайлова «Электрохимия растворов» и «Справочника химика» рассчитать значения A_D для метилового, этилового и пропилового спиртов при 20°C.

14. Рассчитать навеску NaClO_4 , которую нужно добавить в 250 мл 0,005 М раствора $\text{Ce}(\text{ClO}_4)_3$, имеющего кислотность 0,02 М по HClO_4 , чтобы ионная сила стала равной 0,1.

15. Пересчитать константы равновесия, приведенные в задаче 8, на $I=0$; пересчитать константы протонизации кислот, приведенные в табл. 13 (индивидуальное задание) на $I=0,1$.

Таблица 13

Растворимость в воде и термодинамические значения рК диссоциации ряда одноосновных кислот при 25°C

Кислота	L , ммоль/л	рК	Кислота	L , ммоль/л	рК
о-Фторбензойная	51,6	3,267	о-Бромбензойная	9,23	2,854
м-Фторбензойная	10,7	3,865	м-Бромбензойная	2,0	3,812
п-Фторбензойная	8,7	4,141	п-Бромбензойная	2,79	3,971
о-Хлорбензойная	13,3	2,943	о-Иодбензойная	3,84	2,863
м-Хлорбензойная	2,46	3,830	м-Иодбензойная	0,468	3,851
п-Хлорбензойная	4,34	3,977	п-Иодбензойная	0,109	3,930

16. Найти ионную силу, при которой значение $\lg \gamma_{\pm}$, оцененное по уравнению Дэвиса (а) или Сана—Гарриса—Магнуссона (б) имеет минимум.

17. Дать качественную интерпретацию изменению растворимости L :

а) оксалата бария в водных растворах KNO_3 при 25°C:

c_{KNO_3} , г/л	0,099	0,498	1,002	5,015	10,100
L , г/л	0,115	0,126	0,145	0,211	0,276

б) бензойной кислоты в водных растворах бензоата натрия:

c_{NaL} , г/л	0	1,44	2,88	4,32	7,21	14,41	36,03
L , г/л	3,39	3,26	3,26	3,28	3,30	3,37	3,58

18. Составить уравнение электронейтральности раствора, получающегося при растворении бензоата лантана в соляной кислоте. Учесть систему одноядерных комплексов вплоть до ML_4^- .

19. Записать уравнения материального баланса по иону металла:

а) для распределения иона металла между двумя несмешивающимися жидкостями: водой и органической фазой. В органической фазе учесть только нейтральный комплекс ML_n , в воде — систему одноядерных комплексов M , ML , $ML_2...$

б) для случая, когда соль ML_n выделяется в виде осадка, а в растворе существует система одноядерных комплексов.

20. Вывести уравнение, связывающее h с общей концентрацией C_{H_2L} двухосновной кислоты в ее водном растворе.

21. Пренебрегая комплексообразованием, вычислить растворимость тартрата лантана $La_2L_3 \cdot 9H_2O$ в подкисленном растворе винной кислоты ($C_{H_2L} = 3,333 \cdot 10^{-3}$ М) при $I = 0,1$ и $25^\circ C$, если $lgPP = -19,35$, а $p[H]$ насыщенного раствора 2,5.

22. Рассчитать $p[H]$ в 0,005 М растворах перхлоратов M^{n+} при $I = 0,1$ и $25^\circ C$ (каким образом создать такую ионную силу?), учитывая только первую ступень гидролиза катионов. Значения констант гидролиза см. табл. 25.

23. Рассмотреть диссоциацию растворенной части основания $M(OH)_n$ и вывести для этого случая сокращенные уравнения материального баланса.

24. Рассчитать выходы комплексов и построить диаграммы выходов в следующих системах (при $I = 0,1$ и $20^\circ C$):

а) La^{3+} + ацетилацетонат ($lg\kappa_1 = 4,96$; $lg\kappa_2 = 3,45$ и $lg\kappa_3 = 2,5$);

б) Lu^{3+} + ацетилацетонат ($lg\kappa_1 = 6,23$; $lg\kappa_2 = 4,77$ и $lg\kappa_3 = 3,63$);

в) La^{3+} + лактат ($lg\kappa_1 = 2,60$; $lg\kappa_2 = 1,74$ и $lg\kappa_3 = 1,30$);

г) La^{3+} + ацетат ($lg\kappa_1 = 2,02$; $lg\kappa_2 = 1,24$);

д) La^{3+} + нитрилотриацетат ($lg\kappa_1 = 10,37$; $lg\kappa_2 = 7,25$);

е) комплексов рзэ и других катионов с различными лигандами, используя табл. 14.

25. Обобщить сокращенные записи уравнений материального баланса на случай многоядерных комплексов.

26. Построить зависимость $\bar{N}$ от $p[H]$ при $25^\circ C$ и $I = 0,1$ (значения lgB_i см. табл. 27) для заданного лиганда.

27. В условиях задачи 24 построить диаграммы выходов в координатах $\alpha_i - p[H]$, приняв $C_L = 0,05$ М, если значения lgB_i для лигандов равны: ацетилацетонат 9,02; ацетат 4,60; лактат 3,66 и нитрилотриацетат 9,73; 12,22 и 14,11.

28. Рассчитать графически константы устойчивости β_i комплексов Cd^{2+} с селеноцианат-ионом $SeCN^-$, используя приведенную в табл. 15 зависимость функции закомплексованности F от $[SeCN^-]$.

29. В табл. 16 приведена зависимость $\bar{n}$ от $[L]$ для системы Sm^{3+} — α -меркаптоацетат при $25^\circ C$ и $I = 2,0$. Рассчитать β_1 и β_2 , ограничившись точками с $\bar{n} \leq 1,8$. По графику $\bar{n} - [L]$ определить, имеет ли какой-либо из комплексов область доминирования.

30. В табл. 17 приведены значения $lg\beta_1$ для однотипных комплексов La^{3+} и U^{4+} . Определить параметры прямой

$$lg\beta_{UL} = a lg\beta_{LaL} + b$$

при помощи м. н. к.

Таблица 14

Константы устойчивости некоторых комплексных соединений
при $I=0,1$ и $20-30^\circ\text{C}$

M^{n+}	Лиганды						
	Ацетат (20°C)		Гликолят (20°C)			Тиогликолят (20°C)	
	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$
La^{3+}	2,02	3,26	2,55	4,24	5,02	1,98	2,98
Ce^{3+}	2,09	3,53	2,69	4,54	5,38	1,99	3,03
Pr^{3+}	2,18	3,63	2,78	4,68	5,86	2,03	3,07
Nd^{3+}	2,22	3,76	2,89	4,85	6,11	2,07	3,27
Sm^{3+}	2,30	3,88	2,91	5,01	6,57	2,11	3,47
Eu^{3+}	2,31	3,91	2,93	5,07	6,52	2,07	3,41
Gd^{3+}	2,16	3,76	2,79	4,85	6,00	2,01	3,31
Tb^{3+}	2,07	3,66	2,82	4,91	6,02	1,96	3,22
Dy^{3+}	2,03	3,64	2,92	4,97	6,55	1,93	3,25
Ho^{3+}	2,00	3,59	2,99	5,04	6,57	1,92	3,24
Er^{3+}	2,01	3,60	3,00	5,18	6,84	1,94	3,26
Tm^{3+}	2,02	3,61	3,06	5,32	6,99	1,98	3,09
Yb^{3+}	2,03	3,67	3,13	5,37	7,11	1,98	3,30
Lu^{3+}	2,05	3,69	3,15	5,48	7,28	2,01	3,31
Y^{3+}	1,97	3,60	2,79	4,88	5,78	1,91	3,19

M^{n+}	Лиганды							
	Лактат (20°C)			Метоксинацетат (20°C)			α -Оксиизобутират (20°C)	
	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$		$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$
La^{3+}	2,60	4,34	5,64	2,03	2,89		2,61	4,41
Ce^{3+}	2,76	4,73	5,96	2,06	3,08		2,80	4,74
Pr^{3+}	2,85	4,90	6,10	2,07	3,25		2,84	4,90
Nd^{3+}	2,87	4,97	6,39	2,11	3,33		2,88	5,03
Sm^{3+}	2,88	5,09	6,35	2,13	3,38		2,99	5,38
Eu^{3+}	2,95	5,18	6,44	2,12	3,43		3,09	5,54
Gd^{3+}	2,89	5,04	6,24	2,06	3,03		3,08	5,52

Продолжение табл. 14

Tb ³⁺	2,90	5,21	6,36	2,05	3,01	3,11	5,63	7,43
Dy ³⁺	3,01	5,35	6,67	2,05	3,13	3,27	5,89	7,86
Ho ³⁺	3,02	5,42	6,84	2,07	3,23	3,31	5,98	7,96
Er ³⁺	3,16	5,62	7,20	2,08	3,24	3,35	6,04	8,13
Tm ³⁺	3,19	5,71	7,43	2,08	3,23	3,51	6,21	8,38
Yb ³⁺	3,23	5,82	7,58	2,08	3,35	3,64	6,42	8,69

M ³⁺	Лиганды							
	Иммино- диацетат (25°C)		Ацетилацетонат (30°C)			Нитрилотриацетат (25°C)		
	lgβ ₁	lgβ ₂		lgβ ₁	lgβ ₂	lgβ ₃	lgβ ₁	lgβ ₂
Lu ³⁺	3,27	5,88		7,78	2,09	3,37	3,66	6,46
Y ³⁺	3,02	5,35		6,97	2,00	3,11	3,20	5,79
Sc ³⁺	3,77							
Ga ³⁺	4,33							
In ³⁺	3,71							
Th ⁴⁺	4,16							
Fe ³⁺	1,90							
La ³⁺	5,88	9,97		4,96	8,41	10,91	10,36	17,60
Ce ³⁺	6,18	10,71		5,09	8,39	11,29	10,83	18,67
Pr ³⁺	6,44	11,22		5,27	9,20	12,40	11,07	19,25
Nd ³⁺	6,50	11,39		5,30	9,40	12,60	11,26	19,73
Sm ³⁺	6,64	11,88		5,59	10,05	12,95	11,53	20,53
Eu ³⁺	6,73	12,11		5,87	10,35	13,64	11,52	20,70
Gd ³⁺	6,68	12,07		5,90	10,38	13,79	11,54	20,80
Tb ³⁺	6,78	12,24		6,02	10,63	14,04	11,59	20,97
Dy ³⁺	6,88	12,31		6,03	10,70	14,04	11,74	21,15
Ho ³⁺	6,97	12,47		6,05	10,73	14,13	11,90	21,25
Er ³⁺	7,09	12,68		5,99	10,67	14,05	12,03	21,29
Tm ³⁺	7,22	12,90		6,09	10,85	14,33	12,22	21,45
Yb ³⁺	7,42	13,27		6,18	11,04	14,64	12,40	21,69
Lu ³⁺	7,61	13,73		6,23	11,00	14,63	12,49	21,91
Y ³⁺	6,78	12,03		5,87	10,85	14,10	11,48	20,43
Sc ³⁺	9,80						12,68	
Th ⁴⁺	11,15						13,25	
Ga ³⁺	10,60						13,95	
Ce ⁴⁺							16,47	
Hg ²⁺							14,60	

Продолжение табл. 14

M^{n+}	Лиганды				
	Этиленди- мин-N, N'-диацетат (25°C)		Этилен- диамин- тетраацетат (25°C)	Диамино- циклогек- сантетра- ацетат (25°C)	Диэтилен- триамин- пентааце- тат (25°C)
	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_1$
La ³⁺	7,04	11,77	15,13	16,35	19,96
Ce ³⁺	7,48	12,35	15,80		
Pr ³⁺	7,84	13,07	16,16	17,23	21,85
Nd ³⁺	8,06	13,69	16,47	17,69	22,24
Sm ³⁺	8,28	14,35	16,90	18,63	22,84
Eu ³⁺	8,38	14,73		18,77	22,91
Gd ³⁺	8,13	14,21	17,10	18,80	23,01
Tb ³⁺	8,18	14,70	17,60	19,30	23,21
Dy ³⁺	8,31	15,09	18,00	19,69	23,46
Ho ³⁺	8,42	15,42	18,10	19,89	
Er ³⁺	8,59	15,78		20,20	23,18
Tm ³⁺	8,75	16,39	18,59	20,46	22,97
Yb ³⁺	8,93	16,85	18,68	20,80	22,97
Lu ³⁺	9,09	17,57	19,06	20,91	
Y ³⁺	7,78	14,12	16,64	19,41	22,40
Ce ⁴⁺			23,66		
Sc ³⁺			21,00		
Th ⁴⁺			21,17		
Ga ³⁺			20,90		

Продолжение табл. 14

M^{n+}	Лиганды					
	Цитрат, L^{3-} (20°C)	Гидро- цит- рат, HL^{2-} (20°C)	Малат, L^{2-} (20°C)	Фталат (25°C)	Сукци- нат (20— 25°C)	Мало- нат (20— 25°C)
	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_1$
Ba^{2+}	2,89	1,75	1,38			1,34
Ca^{2+}	3,55	2,10	1,96		1,2	1,85
Mg^{2+}	3,40	1,84	1,70			1,95
Cd^{2+}	3,75	2,20	2,36	2,5	2,1	2,51
Zn^{2+}	4,98	2,98	2,93	2,2	1,8	2,97
Co^{2+}	5,00	3,02	2,86		1,7	2,98
Ni^{2+}	5,40	3,30	3,17	2,1	1,6	3,30
Cu^{2+}			3,42	3,1	2,6	5,55
Pb^{2+}					2,8	3,1

Таблица 15

Зависимость функции закомплексованности Cd^{2+} от равновесной концентрации селеноцианат-иона при $I=1,5$ (KNO_3) и 20°C

$[SeCN^-],$ ммоль/л	F	$[SeCN^-],$ ммоль/л	F	$[SeCN^-],$ ммоль/л	F
4,079	1,093	215,64	26,589	763,23	3044,3
8,201	1,193	236,62	38,030	784,91	3737,9
17,932	1,467	280,74	75,060	874,90	6171,6
35,062	1,983	339,76	126,099	964,9	9627,9
48,032	2,516	398,81	219,886	1054,9	13542
53,876	2,835	452,97	365,36	1162,9	20960
69,68	3,568	512,06	570,07	1252,9	29254
76,79	3,925	574,14	889,28	1360,9	43201
104,25	6,320	630,22	1354,2	1468,9	60250
141,05	11,283	688,93	1936,0		

31. Ниже приведены соответствующие друг другу значения рН буферных растворов и эдс цепи с переносом, в которой стеклянный электрод является индикаторным:

рН	3,00	3,20	3,56	4,01
E, мВ	338,6	350,9	373,0	401,4

Рассчитать по м. н. к. параметры калибровочной прямой $pH = aE + b$, сравнить угловой коэффициент этой прямой с теоретическим для 25°C и оценить поправку $\Delta = pH - p[H]$, если для раствора с $p[H] = 2,699$ $E = 329,7$ мВ.

Таблица 16

Зависимость функции образования $\bar{n}$ от равновесной концентрации лиганда в системе $Sm^{3+} - \alpha$ -меркаптоацетат при 25°C и $I = 0,1$

[L], ммоль/л	$\bar{n}$	[L], ммоль/л	$\bar{n}$	[L], ммоль/л	$\bar{n}$
4,44	0,2341	42,43	1,0718	147,61	2,3440
9,53	0,4000	57,73	1,3214	199,54	2,8794
15,21	0,5416	73,12	1,5414	223,75	3,0967
21,08	0,6733	89,01	1,7143	269,12	3,4340
26,95	0,8007	118,68	2,0650		

Таблица 17

Логарифмы констант устойчивости комплексов состава ML , образуемых La^{3+} и U^{4+} с некоторыми лигандами (20—25°C)

Лиганд	I	$lg\beta_{LaL}$	$lg\beta_{UL}$
Хлорид	1,0	-0,05	0,30
Нитрат	2,0	0,25	0,20
Сульфат	1,0	1,45	2,11
Ацетилацетонат	0,1	4,96	8,60
ЭДТА	0,1	15,50	27,04
Оксалат	0,5	5,65	8,61

32. Для 0,0193 М раствора иминодиуксусной кислоты в соляной кислоте с $I = 0,1$ при 25°C приведены значения c_H и $h = [H^+]$:

c_H , М	0,0593	0,0553	0,0493	0,0393	0,0353	0,0293
h , М	0,02884	0,02570	0,02089	0,01413	0,01200	0,00881

При вычислении c_H считали, что кислота H_2A диссоциирует только по одной ступени, т. е. вводили обозначение $HA^- = L^-$. Определить lgB_1 и lgB_2 для L^- , т. е. константы образования H_2A и H_3A^+ .

33. При $I=0,1$ и 25°C раствор, полученный сливанием 20 мл раствора $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$ с $c_{\text{M}}=4,933 \cdot 10^{-3}$ М и $c_{\text{H}}=1,967 \cdot 10^{-2}$ М с 10 мл $4,656 \cdot 10^{-3}$ М хинной кислоты HL, титруется 0,10707 М щелочью. B_1 для кислоты равна $1,985 \cdot 10^3$; $v_{\text{щ}}$ и $p[\text{H}]$ приведены ниже:

$v_{\text{щ}}$, мл	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,0
$p[\text{H}]$	2,329	2,362	2,386	2,429	2,462	2,504	2,546

Вычислить константу устойчивости комплекса ML методом Бьеррума.

34. При $I=0,1$ и 25°C 20 мл $2,4 \cdot 10^{-3}$ М раствора LaCl_3 титруют 0,107 М щелочью:

$v_{\text{щ}}$, мл	0,05	0,07	0,08	0,10	0,12	0,14	0,16
$p[\text{H}]$	7,612	8,063	8,151	8,237	8,392	8,480	0,538

Рассчитать константу гидролиза иона La^{3+} .

35. Рассчитать ПР для Ag_2CrO_4 , Ag_2MoO_4 и Ag_2WO_4 при 25°C и $I=0$, если стандартные электродные потенциалы E^0 для Ag/Ag^+ , $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$, $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ и $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{WO}_4$ равны соответственно 0,7991; 0,4472; 0,4573 и 0,4660 В.

36. Растворимость пирофосфата тория $\text{ThP}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при $I=0,1$ и 25°C зависит от $p[\text{H}]$ следующим образом:

$p[\text{H}]$	1,00	1,08	1,21	1,29	1,38	1,51	1,68	1,99	2,68
$L \cdot 10^6$, М	12,26	8,16	6,41	4,83	4,08	3,00	1,33	0,66	0,33

Значения $\lg B_i$ для пирофосфат-иона 9,01; 15,13; 17,09; 17,93. Найти произведение растворимости соли и β_1 для комплекса.

37. В табл. 13 приведены растворимости и pK диссоциации при $I=0$ и 25°C ряда слабых одноосновных кислот. Рассчитать ПР этих кислот, считая, что в их насыщенных растворах $I=0$.

38. Растворимость цитрата одновалентной ртути $(\text{Hg}_2)_3\text{Cit}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при 25°C в 0,1 М (Н, Na) ClO_4 следующим образом зависит от кислотности раствора:

c_{H} , ммоль/л	15,94	19,36	23,23	38,72	46,46
$c_{\text{Hg}_2^{2+}}$, ммоль/л	3,386	3,956	4,904	8,756	10,96

Рассчитать ПР этой соли, пренебрегая комплексообразованием, гидролизом катиона и изменением ионной силы.

39. В табл. 18 приведена зависимость растворимости TiCl от концентрации хлорида в 4,0 М растворах Na (Cl , ClO_4) при 25°C и аналогичная зависимость для бромидных солей. Объяснить наличие минимумов на графиках $L - c_{\text{L}}$; методом Ледена рассчитать ПР и константы устойчивости комплексов.

40. При $18-20^\circ$ и $I=0,024$ определена зависимость оптической плотности D ($\lambda=574$ нм) в системе Cr^{3+} -мочевина от концентрации мочевины:

c_{L} , М	0	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00	2,25	2,50
D	0,26	0,325	0,36	0,38	0,395	0,425	0,445	0,47	0,49	0,53

Учитывая, что $c_{\text{M}}=3,969 \cdot 10^{-3}$ М, рассчитать константу устойчивости комплекса CrL^{3+} методом Бенеша—Хильдебранда.

41. При $I=2,0$; $\lambda=300$ нм и $c_{\text{NaNO}_3}=0,05$ М определены оптические плотности в системе $\text{Pb}^{2+}-\text{NO}_3^-$:

$c_{\text{Pb}}, \text{ М}$ 0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6

D 0,348 0,472 0,550 0,630 0,665 0,730 0,757

Найти способ определения константы устойчивости, аналогичный методу Бенеш-Хильдебранда, используя допущение $c_{\text{Pb}^{2+}} \gg [\text{PbNO}_3^+]$, но не полагая $c_{\text{Pb}} \gg c_{\text{NO}_3^-}$. Рассчитать β_1 для PbNO_3^+ .

Таблица 18

Растворимость TiX в 4,0 М растворах $\text{Na}(\text{X}, \text{ClO}_4)$
при 25°C ($\text{X}^- = \text{Cl}^-$ или Br^-)

$\text{X}^- = \text{Cl}^-$				$\text{X}^- = \text{Br}^-$			
$c_{\text{Cl}}, \text{ М}$	$L \cdot 10^3, \text{ М}$	$c_{\text{Cl}}, \text{ М}$	$L \cdot 10^3, \text{ М}$	$c_{\text{Br}}, \text{ М}$	$L \cdot 10^5, \text{ М}$	$c_{\text{Br}}, \text{ М}$	$L \cdot 10^5, \text{ М}$
0	28,9	1,00	1,74	0	43,0	0,75	0,42
0,02	20,9	1,50	1,63	0,01	1,9	1,00	0,62
0,05	13,6	2,00	1,59	0,05	0,48	1,30	0,95
0,08	9,87	2,50	1,61	0,10	0,30	1,70	1,60
0,15	5,88	3,00	1,66	0,15	0,25	2,00	2,10
0,25	3,88	3,50	1,71	0,20	0,23	2,50	3,50
0,40	2,82	3,75	1,77	0,25	0,22	3,00	5,60
0,50	2,65	4,00	1,78	0,30	0,22	3,50	8,40
0,60	2,23			0,50	0,29	4,00	12,0

Таблица 19

Зависимость оптической плотности раствора ПАР от pH
при $I=0,1$; $\lambda=450$ нм и 20°C

pH	D	pH	D	pH	D	pH	D	pH	D
1,22	0,840	3,18	0,580	3,87	0,505	5,50	0,572	10,98	0,737
1,88	0,788	3,27	0,560	4,11	0,486	5,98	0,615	11,19	0,740
2,50	0,730	3,28	0,570	4,21	0,480	6,70	0,707	11,50	0,750
2,93	0,620	3,41	0,550	4,94	0,508	6,97	0,709	11,86	0,789
3,02	0,610	3,50	0,535	5,29	0,545	7,06	0,720	12,04	0,808
3,05	0,629	3,58	0,515	5,31	0,542	8,32	0,727	12,17	0,845
3,13	0,610	3,62	0,513	5,45	0,562	9,27	0,730	12,25	0,850
3,17	0,629	3,72	0,508	5,47	0,560	10,00	0,732	12,46	0,892
								13,25	0,980

42. По данным табл. 19 построить график зависимости D растворов 4-(2-пиридил)-азорезорцина (ПАР) от $p[H]=pH-0,07$. Рассчитать константы протонизации аниона ПАР.

43. Изучена оптическая плотность растворов с концентрацией Ga^{3+} $2,48 \cdot 10^{-5}$ М и с концентрацией ксиленолового оранжевого (H_6L) $1 \cdot 10^{-5}$ М при $I=0,2$ и $20^\circ C$. Образуется комплекс состава $M:L=1:1$. Отношение его концентрации к c_L , т. е. α , зависит от $p[H]$ следующим образом:

$p[H]$	0,998	1,094	1,152	0,286	1,218	1,296	1,515	1,688	1,392
α	0,079	0,140	0,386	0,534	0,667	0,878	0,952		

Определить число протонов в формуле MH_nL и константу устойчивости комплекса, если lgB_i равны 12,28; 22,74; 29,14; 32,37; 34,95; 36,10 и 36,86. Прodelать аналогичный расчет для комплекса Sc^{3+} с L ($c_M=3,3 \cdot 10^{-5}$ М, $c_L=1,65 \cdot 10^{-5}$ М). Данные приведены ниже:

$p[H]$	1,39	1,54	1,58	1,64	1,75	1,83	1,92	2,04	2,20
α	0,104	0,270	0,360	0,469	0,681	0,775	0,852	0,913	0,963

Приложение 3

ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТОВ ПО ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ

При составлении отчета по лабораторным работам данного практикума необходимо: указать название работы, дату ее выполнения, фамилию и инициалы студента, номер группы.

В начале описания работы должна быть сформулирована ее цель, которую не следует смешивать с практическим заданием. В теоретической части отчета необходимо кратко описать известные сведения об изучаемом веществе, процессе или методе анализа. Изложить термодинамические, кинетические и другие обоснования синтеза данного соединения из определенных продуктов, обосновав их выбор; или же указать физико-химические основы применяемого метода анализа и аргументы в пользу его применения; или же привести теорию или модельные представления, которые описывают данный процесс, указать на возможный механизм его протекания. Здесь же необходимо привести математические выкладки для расчета физико-химических свойств соединений или определенных параметров процесса; указать теоретически ожидаемый эффект и предпосылки для его достижения.

В экспериментальной части следует привести перечень применяемых реактивов и растворов, используемой аппаратуры, указать конкретные объекты исследования, условия эксперимента (интервал температур, рН, исходные концентрации, количество синтезируемого вещества и т. д.). Экспериментальное задание обосновать с учетом наличия исходных продуктов, аппаратуры, точности измерений (ожидаемый эффект должен значительно превосходить ошибку измерения). Если возможно, провести оптимизацию процесса методами математического планирования.

Ход работы следует описывать кратко, указывая на последовательность операций и условия их осуществления. Нужно отражать все существенные методические особенности, чтобы было ясно, как проводится эксперимент, и его можно было воспроизвести. Экспериментальные данные следует сводить в таблицы, иллюстрировать рисунками и графиками. Таблицы должны быть пронумерованы и озаглавлены, рисунки — пронумерованы и снабжены подписями. На каждую таблицу или рисунок должна быть ссылка в тексте. Результаты эксперимента при однократном измерении должны быть представлены необходимым числом значащих цифр, определяемым точностью прибора. При наличии параллельных измерений необходимо провести статистическую обработку результатов.

В случае непосредственных равнооточных измерений определяемой величины X при наличии только случайной ошибки δ_X необходимо

указать доверительный интервал для среднего арифметического с надежностью 95%. Результат измерения запишется следующим образом:

$$X = \bar{X} \pm \varepsilon_X = \bar{X} + t_\alpha(\rho) \frac{s_X}{\sqrt{n}}, \quad (1)$$

где n — число измерений величины X ; $\rho = n - 1$ — число статистических степеней свободы;

$$\bar{X} = (\sum_i X_i) / n, \quad (2)$$

s_X — стандартное отклонение единичного измерения $s_X = \sqrt{s_X^2}$; s_X^2 — выборочная дисперсия, задаваемая формулой

$$s_X^2 = (\sum (X_i - \bar{X})^2) / (n - 1). \quad (3)$$

Наконец, $t_\alpha(\rho)$ — критерий Стьюдента (см. табл. 28) для заданного значения ρ и характеристики надежности оценки α .

За этим этапом может последовать расчет функции y , зависящей от одной или нескольких измеряемых переменных:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_m).$$

Результат расчета с указанием доверительного интервала выглядит так:

$$y = y(\bar{x}) \pm t_\alpha(\rho) \frac{s_y}{\sqrt{n}}, \quad (4)$$

где дисперсия функции y вычисляется по закону распространения ошибок:

$$s_y^2 = \sum_j \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} \right)^2 \bigg|_{x_j = \bar{x}_j} s_{x_j}^2 \quad (5)$$

Когда по экспериментальным данным для каждой i -й точки кривой титрования находят значения β_i , считают равноточными $(\lg \beta_i)_i$. Проводят усреднение по (2), рассчитывают дисперсию по (3) и величину доверительного интервала по (1), записывая результаты в виде $\lg \beta_i = \overline{\lg \beta_i} \pm \varepsilon_{\lg \beta_i}$.

Обсуждение результатов должно содержать: качественное объяснение полученных зависимостей; необходимые расчеты с указанием соответствующих уравнений, таблиц и рисунков; сравнение полученных результатов с ожидаемыми по теоретическим соображениям и с имеющимися в литературе; объяснение наблюдаемых отклонений от известных закономерностей; указание достоинств и недостатков применяемого метода синтеза, анализа, исследования. В выводах необходимо указать, соответствуют ли полученные результаты поставленной в работе цели, и перечислить эти результаты.

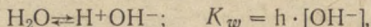
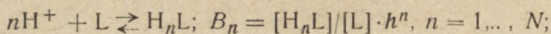
В конце отчета должен быть приведен список цитируемой литературы. По форме отчет должен максимально приближаться к научной статье.

Приложение 4

РАСЧЕТ ОБЩИХ КОНСТАНТ ПРОТОНИЗАЦИИ МНОГООСНОВНЫХ КИСЛОТ ПО МЕТОДУ БЬЕРРУМА НА ЭВМ

Предлагаемая программа составлена для расчета общих констант протонизации многоосновных кислот с использованием функции образования Бьеррума. Расчет предполагает использование экспериментальных данных о рН-метрическом титровании.

Модель включает следующие реакции:



где h — активность ионов водорода (определяется потенциометрически), K_w считается известным.

Метод расчета B_n сводится к применению метода наименьших квадратов (м. н. к.) к системе уравнений вида

$$\Delta = \sum_{n=0}^N (\bar{n} - n) \cdot h^n B_n = 0, B_0 = 1, \quad (1)$$

где $\bar{n}$ — функция образования (среднее число ионов водорода, связанных с одним анионом L) вычисляется из экспериментальных данных:

$$\bar{n} = (t_{\text{H}} - h + K_w h^{-1})/t_{\text{L}}, \quad (2)$$

где t_{H} и t_{L} — общие концентрации H^+ и L в каждой точке титрования (рассчитываются из исходных концентраций и объемов титруемого и титрующего растворов). В рассматриваемой версии программы принято, что

$$t_{\text{H}} = n_{st} t_{\text{L}} - t_{\text{OH}},$$

где n_{st} — стехиометрический коэффициент в формуле исследуемого вещества ($\text{H}_{n_{st}}\text{L}$); t_{OH} — начальная общая концентрация щелочи, а t_{L} и t_{OH} рассчитаны из исходных концентраций с учетом взаимного разбавления титруемого и титрующего растворов.

В программе применены статистические веса w , обратно пропорциональные дисперсиям невязок Δ . Для оценки этих дисперсий, σ_{Δ}^2 , задали модель, описывающую погрешности в исходных данных, и воспользовались правилами передачи этих погрешностей к величине Δ . При этом считали независимыми измеряемые значения рН и объемов титранта. Случайные погрешности исходных

концентраций и объема титруемого раствора (обычно отмериваемого пипеткой) считали пренебрежимо малыми.

В выражениях для ω входят определяемые параметры B_n . Поэтому требуется задать приближенные оценки B_n , по ним оценить веса, с этими весами уточнить B_n , по ним снова оценить веса, и т. д. до получения сходящихся результатов. Так как обычно B_n различаются друг от друга на много порядков, применено масштабирование: значения h в каждой экспериментальной точке разделены на среднее геометрическое всех h , при этом автоматически происходит масштабирование B_n . В качестве начальных приближений всем B_n присвоены значения единицы. После завершения итераций полученные B_n размасштабируются.

Для работы программы необходимо ввести числа с фиктивными или правильными контрольными суммами в таком порядке:

<i>var</i>	—	число вариантов разных химических систем;
<i>m</i>	—	число точек в кривой титрования;
<i>n</i>	—	число определяемых констант B_n ;
<i>nst</i>	—	стехиометрический коэффициент;
<i>v0</i>	—	начальный объем раствора кислоты (мл);
<i>vx</i>	—	массив приливаемых объемов щелочи (мл);
<i>pH</i>	—	массив измеренных значений pH или эдс;
<i>kw</i>	—	ионное произведение воды;
<i>e0</i>	}	— если введены значения pH, то <i>e0</i> и <i>nc</i> равны 0 и 1 соответственно; если введены значения эдс, то это параметры уравнения $pH = (E_0 - E_x)/nc$;
<i>nc</i>		
<i>c0</i>	—	начальная концентрация раствора кислоты (моль/л);
<i>cx</i>	—	начальная концентрация щелочи (моль/л);
<i>s2lnh, s2v</i>	—	дисперсии измерения pH и приливаемых объемов щелочи;
<i>eps</i>	—	требуемая точность расчетов B_n .

После окончания счета на печать выдаются значения статистических весов ω , определяемых параметров B_n , их ковариационная матрица d , остаточное среднее квадратическое отклонение $s1 = \sqrt{\sum (\bar{n}_{\text{выч}} - \bar{n}_{\text{экс п}})^2 / (m - n)}$, массив разностей между $\bar{n}$, вычисленным по уравнению (2) и по экспериментальным данным, массив взвешенных разностей $\sqrt{\omega} (\bar{n}_{\text{выч}} - \bar{n}_{\text{экс п}})$.

Программа написана на диалекте Алгола, рассчитанного на работу с транслятором ТА-1М для ЭВМ с системой команд типа М-20. При этом использованы следующие стандартные подпрограммы:

- p0042 — ввод десятичных чисел;
- p1041 — печать десятичных чисел;
- p0037 — обращение матрицы;
- p0033 — умножение матрицы на вектор.

Приводим пример расчета констант протонизации янтарной кислоты по экспериментальным данным из книги А. Альберта, Е. Сержента «Константы ионизации кислот и оснований», с. 49. Исходная концентрация раствора янтарной кислоты составляет 0,01176 моль/л (объем — 42,5 мл); его титруют раствором щелочи с концентрацией 0,1 моль/л. Приведены значения прилитых объемов щелочи и соответствующих им pH. Вводимый числовой материал представлен в табл. 20, содержимое выдачи на АЦПУ — в табл. 21.

Т а б л и ц а 20

Исходные данные для расчета B_n янтарной кислоты

№	Идентификатор	Значения
1	<i>var</i>	1
2	<i>m</i>	20 (не учитываем последнюю точку данных А. Альберта, Е. Сержента)
3	<i>n</i>	2
4	<i>nst</i>	2
5	<i>v0</i>	42,5
6	<i>vx</i>	0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 6,5; 7,0; 7,5; 8,0; 8,5; 9,0; 9,5.
7	pH	3,02; 3,28; 3,52; 3,71; 3,89; 4,05; 4,20; 4,35; 4,48; 4,64; 4,78; 4,92; 5,05; 5,20; 5,34; 5,48; 5,63; 5,79; 6,02; 6,35.
8	<i>kw</i>	10^{-14}
9	<i>e0</i>	0
10	<i>nc</i>	1
11	<i>c0</i>	0,01176
12	<i>cx</i>	-0,1 (для щелочи значения <i>sx</i> отрицательны)
13	<i>s2lnh</i>	10^{-4}
14	<i>s2v</i>	$4 \cdot 10^{-4}$
15	<i>eps</i>	10^{-3}

Т а б л и ц а 21

Результаты расчета B_n янтарной кислоты

№ п/п	Идентификатор	Содержание	Численное значение
1	<i>w</i>	Статистические веса	$3,26_{10^{-3}}$; $2,74_{10^{-2}}$; $0,167_{10^{-1}}$; $2,01_{10^0}$; $3,78_{10^1}$
2	<i>bet</i>	Массив логарифмов рассчитываемых констант	5,42; 9,52
3	<i>d</i>	Ковариационная матрица	$4,349_{10^{-5}}$; $2,769_{10^{-5}}$; $2,769_{10^{-5}}$; $5,675_{10^{-5}}$
4	<i>s1</i>	Остаточное среднее квадратическое	1,320
5	<i>rs</i>	$\bar{n}_{\text{выч}} - \bar{n}_{\text{эксп}}$	7,02; 9,68; 3,63, ... , 0,0101; 0,00934
6	<i>rs</i>	$\sqrt{w} (\bar{n}_{\text{выч}} - \bar{n}_{\text{эксп}})$	0,401; 1,60; 1,48, ... , 1,43; 1,82

```

begin integer i, j, m, n, k, var;
real c0, cx, v0, eps, e0, kw, mod, nc, b, hi, q, p, r, t, s2v, s2lnh, midl,
s0, s1, s2, nst;
p0042 (var);
start: p0042 (m, n, nst);
begin array bet, bet0[1:n], d[1:n, 1:n], x[1:m, 1:n], a, nb, ph, rs, vx, w,
h, dv, dh[1:m];
procedure mnk (m, n, x, y, w, a, d, s);
value m, n; integer m, n; array x, y, w, a, d; real s;
begin integer i, j, k; real p, q; array r1, r2 [1 : n+2];
for i:=1 step 1 until n do
begin for j:=1 step 1 until n do d[i, j] := 0; a[j] := 0
end;
for i:=1 step 1 until m do
begin p:=w[i];
for j:=1 step 1 until n do
begin q:=p×x[i, j]; a[j]:=a[j]+q×y[i];
for k:=1 step 1 until n do d[j, k]:=d[j, k]+q×x[i, k]
end
end;
end;
p0037 (d, r1, r2); p0033 (d, a, r1); q:=0;
for i:=1 step 1 until m do
begin p:=y[i];
for j:=1 step 1 until n do p:=p-x[i, j]×r1[j];
rs[i]:=p; q:=q+p×w[i]×p
end;
q:=q/(m-n); s:=sqrt(q);
for i:=1 step 1 until n do
begin for j:=1 step 1 until n do
d[i, j]:=d[i, j]×q; a[i]:=r1[i]
end
end mnk;
p0042 (v0, vx, ph, kw, e0, nc, e0, cx, s2lnh, s2v, eps);
mod:=ln(10); midl:=0; nc:=nc/mod;
for i:=1 step 1 until n do bet[i]:=1;
t:=v0×e0; s2lnh:=mod↑2×s2lnh;
for i:=1 step 1 until m do
begin r:=vx[i]; q:=v0+r; hi:=h[i]=exp((e0-ph[i])/nc);
p:=kw/hi; b:=nb[i]=((hi-p)×q-cx×r)/t-n; dv[i]=(p-hi-cx)/t;
dh[i]=q×(hi+p)/t; midl:=midl+ln(hi);
end;
midl:=midl/m; p:=exp(midl);
for i:=1 step 1 until m do
begin q:=h[i]=h[i]/p; t:=1; b:=-nb[i];
for j:=1 step 1 until n do
begin t:=t×q; x[i, j]:=(b-j)×t
end
end;
iter: for i:=1 step 1 until m do
begin p:=s0:=1; s2:=0; b:=-nb[i]; t:=h[i];
for j:=1 step 1 until n do
begin p:=p×t; q:=bet[j]×p; s0:=s0+q;
s2:=s2+q×j×(b-j)
end;
end;

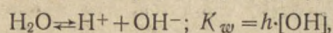
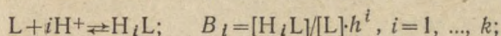
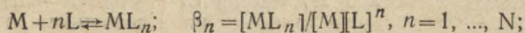
```



```
q:=s2-dh[i]×s0; p:=dv[i]×s0;  
w[i]:=1/(p×s2v×p+q×s2lnh×q);  
end i;  
for i:=1 step 1 until n do bet0[i]:=bet[i];  
mnk (m, n, x, nb, w, bet, d, s1);  
q:=0;  
for i:=1 step 1 until n do q:=q+abs(bet0[i]-bet[i])/bet[i];  
if q>eps then go to iter; q:=mod↑2;  
for i:=1 step 1 until n do  
begin p:=bet[i]×q;  
for j:=1 step 1 until n do d[i, j]:=d[i, j]/bet[j]/p;  
end;  
for i:=1 step 1 until n do bet[i]:=(ln(bet[i])-i×midl)/mod;  
p1041 (bet, d, s1, rs);  
for i:=1 step 1 until m do rs[i]:=rs[i]×sqrt(w[i]); p1041 (rs, w);  
end;  
var:=var-1; if var>0 then go to start  
end
```

РАСЧЕТ КОНСТАНТ СТУПЕНЧАТОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПО КОНКУРЕНТНОМУ МЕТОДУ БЬЕРРУМА НА ЭВМ

Модель химической системы включает следующие ступенчатые реакции:



где формулы в квадратных скобках — равновесные концентрации; β_n — определяемые общие константы комплексообразования; B_i — известные константы протонизации лиганда; h — концентрация $[H^+]$, определяется потенциометрически.

На основе экспериментальных данных вычисляют значение h и функцию образования $\bar{n}$:

$$[L] = \{t_H - t_{OH} - (h - K_w h^{-1})\} / \sum_{i=1}^k i B_i h^i;$$

$$\bar{n} = \left\{ t_L - [L] \left(1 + \sum_{i=1}^k B_i h^i \right) \right\} / t_M,$$

где t_L , t_H , t_{OH} и t_M — общие концентрации L , H^+ , OH^- и M в каждой точке титрования.

Для расчета β_n применяем м. н. к. к системе уравнений из прил. 4. Как и там, проводим итерации по статистическим весам и масштабируем значения β_n .

Исходные данные для работы программы вводятся в следующем порядке:

- | | |
|------------|---|
| <i>var</i> | — число вариантов разных химических систем; |
| <i>m</i> | — число точек в кривой титрования; |
| <i>n</i> | — число определяемых констант; |
| <i>k</i> | — основность лиганда слабой кислоты; |
| <i>v0</i> | — начальный объем титруемого раствора (мл); |
| <i>h0</i> | — исходная концентрация H^+ в титруемом растворе; |
| <i>h1</i> | — исходная концентрация H^+ в титрующем растворе; |
| <i>m0</i> | — исходная концентрация M в титруемом растворе; |
| <i>m1</i> | — исходная концентрация M в титрующем растворе; |
| <i>a0</i> | — исходная концентрация L в титруемом растворе; |
| <i>a1</i> | — исходная концентрация L в титрующем растворе; |
| <i>vx</i> | — массив (размером $1:m$) приливаемых объемов титрующего раствора; |
| <i>pH</i> | — массив (размером $1:m$) значений измеренных pH или эдс; |

- $e0$ } — если введены значения pH , то $e0$ и nc равны 0 и 1
 nc } соответственно; если введены значения эдс, то это
 параметры уравнения $pH = (E_0 - E_x) / nc$;
 kw — ионное произведение воды;
 kh — массив (размером 1:k) ступенчатых констант протонизации K_{Hi} лиганда L;
 $s2lnh$ } — дисперсии измерения pH и объема приливаемых ра-
 $s2v$ } створов щелочи;
 eps — критерий выхода из итеративного процесса (малое число);

После окончания счета на печать выводятся значения определяемых параметров $lg\beta_n$, их ковариационная матрица d , остаточное среднее квадратическое $s1$, массив rs разностей $\bar{n}_{выч} - \bar{n}_{эксп}$, массив статистических весов w и массив взвешенных разностей

$$\sqrt{w} (\bar{n}_{выч} - \bar{n}_{эксп}).$$

Если в процессе расчета $[L]$ окажется, что в какой-либо точке $[L] \leq 0$, эта и все последующие точки исключаются, печатается число оставшихся точек и счет продолжается.

В программе используются те же стандартные подпрограммы, что и в прил. 4.

Приводим пример расчета констант комплексообразования с глицином по экспериментальным данным из книги А. Альберта, Е. Сержента (с. 158). 50 мл раствора, содержащего 0,005024 моль/л Cu^{2+} и 0,01007 моль/л глицина (HL), титруют раствором щелочи концентрацией 0,1 моль/л. Измерены значения pH . Известны K_{Hi} для глицина: $lgK_{H_1} (L^- + H^+ \rightleftharpoons HL) = 9,86$ и $lgK_{H_2} (HL + H^+ \rightleftharpoons H_2L) = 2,22$.

Предполагается, что медь с глицином образует два комплекса CuL и CuL_2 . В табл. 22 приведены вводимые данные для работы программы, в табл. 23 — результаты расчета констант комплексообразования.

Таблица 22

Исходные данные для расчета $lg\beta$ комплексообразования Cu^{2+} с глицином

№ п/п	Идентификатор	Значения
1	2	3
1	<i>var</i>	1
2	<i>m</i>	18
3	<i>n</i>	2
4	<i>k</i>	2
5	<i>v0</i>	50
6	<i>h0</i>	0,01007
7	<i>h1</i>	—0,1 (титруют щелочью, поэтому концентрация H^+ «отрицательна»)
8	<i>m0</i>	0,005024
9	<i>m1</i>	0

1	2	3
10	a_0	0,01007
11	a_1	0
12	vx	0,0; 0,25; 0,50; 0,85; 1,00; 1,25; 1,50; 1,75; 2,00; 2,25; 2,50; 2,75; 3,00; 3,25; 3,50; 3,75; 4,00; 4,25
13	pH	3,21; 3,30; 3,38; 3,51; 3,58; 3,70; 3,83; 3,96; 4,12; 4,28; 4,47; 4,66; 4,85; 5,05; 5,27; 5,48; 5,72; 6,01
14	e_0	0
15	nc	1
16	$k\omega$	10^{-14}
17	kh	$7,24_{10^9}$; $1,66_{10^2}$
18	$s2ln/h$	$1_{10^{-1}}$
19	$s2v$	$4_{10^{-4}}$
20	eps	$1_{10^{-2}}$

Таблица 23

Результаты расчёта $lg\beta$ комплексообразования Cu^{2+}
с глицином (округленно)

№ п/п	Идентифи- катор	Смысл	Значение
1	bet	Массив логариф- мов констант	8,39; 15,46
2	d	Ковариационная матрица	$8,107_{10^{-5}}$ $3,697_{10^{-4}}$ $3,697_{10^{-5}}$ $1,273_{10^{-1}}$
3	rs	Массив разностей	0,0445; 0,0466; 0,0175; —0,0163; —0,0145; —0,0196; —0,0252; —0,0582; —0,0471; —0,0701; —0,0109; 0,0425; 0,0707; 0,151; 0,523; 0,240; —0,357; —1,64
4	ω	Массив статисти- ческих весов	3054; 2640; 2388; 1954; 1692; 1314; 9743; 722,6; 453,1; 278,5; 136,7; 63,95; 29,01; 12,01; 4,231; 1,774; 0,6489; 0,1896
5	rs	$\bar{n}_{выч} - \bar{n}_{эксп}$ $\sqrt{\omega} (\bar{n}_{выч} - \bar{n}_{эксп})$	1,26; 2,40; 0,858; —0,719; —0,597; —0,710; —0,786; —1,57; —1,00; —1,17; —0,12; 0,340; 0,381; 0,525; 1,08; 0,320; —0,287; —0,716


```

begin integer i, j, m, n, k, var, iter;
real a0, a1, eps, e0, hb, hi, h0, h1, kw, midl, mod, mt, m0, m1, nc, p,
q, r, s0, s1, s2, s2lnh, s2v, t, v0;
p0042 (var);
start: p0042 (m, n, k);
begin array bet, beto [1 : n], d [1 : n, 1 : n], kh[1 : k], x[1 : m, 1 : n],
a, dah, dav, dnh, dnv, nb, ph, rs, vx, w[1 : m];
procedure mnk (m, n, x, y, w, a, d, s);
Тело процедуры совпадает с приведенным в прил. 4.
p0042 (v0, h0, h1, m0, m1, a0, a1, vx, ph, c0, nc, kw, kh, s2lnh, s2v,
eps);
mod:=ln (10);
for i:=1 step 1 until n do bet [i]:=1;
s2lnh:=s2lnh $\times$ mod $\uparrow$ 2; nc:=nc/mod; midl:=0;
for i:=1 step 1 until m do
begin r:=vx[i]; q:=v0+r; hi:=exp ((e0—ph[i])/nc);
s0:=1; s1=k; s2:=s1 $\uparrow$ 2;
for j:=k step—1 until 1 do;
begin t:=j—1; p:=kh [j] $\times$ hi;
s0:=1+p $\times$ s0; s1:=t+p $\times$ s1; s2:=t—t+p $\times$ s2;
end;
p:=kw/hi; hb:=(h0 $\times$ v0+h1 $\times$ r)/q—hi+p; hi:=hi+p;
mt:=(m0 $\times$ v0+m1 $\times$ r)/q; p:=a[i]:=hb/s1;
if p $\leq$ 0 then
begin m:=i—1; p1041 (m); go to av
end;
midl:=midl+ln (p); r:=nb[i]:=(p $\times$ s0—(a0 $\times$ v0+a1 $\times$ r)/q)/mt;
t:=dah[i]:=—hi/r—s2/s1; p:=p/mt $\times$ s0; dnh[i]:=—p $\times$ t—hb/mt;
q:=v0/q/q; t:=dav[i]:=q $\times$ (h1—h0)/hb;
dnv[i]:=(a1—a0+r $\times$ (m1—m0)) $\times$ q/mt—p $\times$ t
end;
av: midl:=midl/m; p:=exp (midl);
for i:=1 step 1 until m do
begin q:=a[i]:=a[i]/p; t:=1; r:=—nb[i];
for j:=1 step 1 until n do
begin t:=t $\times$ q; x[i, j].=(r—j) $\times$ t
end
end;
iter:=0;
iten: for i:=1 step 1 until m do
begin p:=s0:=1; s2:=0; t:=a[i]; r:=—nb[i];
for j:=1 step 1 until n do
begin p:=p $\times$ t; q:=bet[j] $\times$ p; s0:=s0+q; s2:=s2+(r—j) $\times$ j $\times$ q end;
p:=s2 $\times$ dah[i]+s0 $\times$ dnv[i]; q:=s2 $\times$ dav[i]+s0 $\times$ dnv[i];
w[i]:=1/(p $\times$ s2lnh $\times$ p+q $\times$ s2v $\times$ q);
end;
for i:=1 step 1 until n do beto[i]:=bet[i];
mnk (m, n, x, nb, w, bet, d, s1);
iter:=iter+1; if iter $>$ 20 then stop;
q:=0; for i:=1 step 1 until m do
q:=q+abs (beto[i]—bet[i])/bet[i];
if q $>$ eps then go to iten; q:=mod $\uparrow$ 2;
for i:=1 step 1 until n do

```

```
begin p:=bet[i]×q;  
for j:=1 step 1 until n do d[i, j]:=d[i, j]/bet[j]/p  
end;  
for i:=1 step 1 until n do bet[i]:=(ln(bet[i])—i×midl)/mod;  
p1041 (bet, d, sl, rs, w);  
for i:=1 step 1 until m do rs [i]:=rs[i]×sqrt(w[i]); p 1041 (rs);  
end;  
var:=var—1; if var>0 then go to start  
end
```

ПРОГРАММА РАСЧЕТА КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ ПО ИЗМЕРЕННОЙ РАВНОВЕСНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ОДНОЙ ИЗ ЧАСТИЦ

Программа предназначена для расчета констант закона действия масс любых химических систем. Ее рационально использовать, когда неприменимы программы прил. 4 и 5.

Расчет заключается в минимизации функции

$$M = \sum_g w_g \Delta_g^2,$$

где g — номер изучаемой системы; w_g — статистический вес измерения; Δ_g — разность между вычисленным и экспериментальным значением натурального логарифма измеренной концентрации. Как уточняемые величины в программе используются логарифмы искомых констант $\ln K$. Для поиска минимума M применен метод Гаусса-Ньютона в модификации Марквардта, использующий первые производные Δ_g по уточняемым $\ln K$. Статистические веса рассчитываются по формуле

$$w_g = 1 / \left[s_{\ln H}^2 - \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial \ln H}{\partial t_i} \right)^2 s_{t_i}^2 \right],$$

где суммирование проводится по всем компонентам с заданной начальной концентрацией t_i , имеющей дисперсию $s_{t_i}^2$, $s_{\ln H}^2$ —

дисперсия натурального логарифма измеряемой концентрации частицы (очень часто H^+). Производные $\partial \ln H / \partial t_i$ получаются в процессе расчета равновесных концентраций по методу Бринкли⁹. Среди введенных величин должны быть предварительные оценки неизвестных $\lg K$ (начальное приближение). Вычисленные с их помощью w_g временно считаем постоянными, не зависящими от K . После уточнения последних пересчитываем веса с новыми значениями $\ln K$ и снова проводим уточнение $\ln K$. Этот итерационный процесс заканчиваем, когда сумма квадратов поправок к логарифмам констант станет меньше заданного числа γ .

Ввод запрограммирован так, что можно последовательно просчитать несколько вариантов, относящихся к химическим системам одного типа, затем другого (с другой стехиометрией) и т. д. Данные вводятся в следующем порядке:

⁹ Brinkley S. R. J. Chem. Phys., 15, 107 (1947).

1. Общая для всех систем первого типа группа чисел, каждое из которых вводится со своей контрольной суммой:

$\left. \begin{matrix} xi \\ f2 \end{matrix} \right\}$ — параметры Марквардта (обычно 2 и 1,5):

m — число частиц-компонентов;

s — число всех частиц в системе;

n — число определяемых параметров;

$n1$ — число констант равновесий, изменяющихся при изменении определяемых параметров;

w — максимальное число точек (измерений) в варианте;

dpH — оценки дисперсий измерения $\ln[H^+]$ и объема титранта

dv — соответственно;

eps — точность расчета равновесного состава;

γ — точность определения констант равновесий;

var — число вариантов, подлежащих счету в первой группе.

2. Общие массивы — матрица v размера $s \times m$ и матрица vk размера $n1 \times n$.

Первой частицей-компонентом должна быть частица с измеряемой концентрацией. Первыми $n1$ частицами системы должны быть те, для которых при изменении уточняемых параметров меняются $\ln K$.

Пусть, например, по измерениям рН необходимо рассчитать константы устойчивости комплексов меди в системе, включающей ионы Cu^{2+} , глицин (НА) и щелочь (пример предыдущего приложения). Матрица v имеет вид

Частица системы	Частица-компонент		
	H^+	Cu^{2+}	A^-
CuA^+	0	1	1
CuA_2	0	1	2
H^+	1	0	0
Cu^{2+}	0	1	0
A^-	0	0	1
НА	1	0	1
H_2A^+	2	0	1
OH^-	-1	0	0

Матрица vk состоит из коэффициентов, с которыми уточняемые параметры входят в зависимости от них значения логарифмов констант равновесия. Например, если определяем логарифмы ступенчатых констант устойчивости комплексов $\ln K_1$ и $\ln K_2$, матрица vk имеет вид

Изменяющиеся значения констант равновесий	Определяемые параметры	
	$\ln K_1$	$\ln K_2$
$\ln \beta_1$	1	0
$\ln \beta_2$	1	1

Строки этой матрицы расположены в порядке, соответствующем первым $n1$ частицам в системе, а столбцы — в любом выбранном порядке. Например, последняя строка vk означает, что

$$\lg \beta_2 = \lg K_1 + \lg K_2.$$

3. Числа и массивы (со своими точными или фиктивными контрольными суммами), относящиеся к первому варианту:

- (1) $\ln K_1$ — массив логарифмов (десятичных) констант образования частиц из компонентов;
- (2) $v0$ — объем исходного (титруемого) раствора;
- (3) $c0$ — массив концентраций компонентов, расположенных в том же порядке, как и столбцы матрицы v ;
- (4) cx — то же для титрующего раствора;
- (5) $e0$ } — E^0 и коэффициент Нернста для пересчета эдс в рН;
- (6) pk }
- (7) vx — массив прилитых объемов титрующего раствора;
- (8) w — фактическое число точек (меньшее или равное w , введенному раньше).

4. Массив измеренных значений эдс или логарифмов концентраций.

5. После счета варианта значение var уменьшается на 1, а когда оно станет равным 0, вводится новое число вариантов. Если вновь введенное var равно 0, счет прекращается. Если же новое $var < 0$, это является сигналом о переходе к системе с другой стехиометрией, т. е. к вводу, начиная с п. 1. Если var положительно, то осуществляется ввод, описанный в п. 6.

6. После счета первого варианта вводится информационная карта (ИК) — массив из 9 булевых переменных. Эта карта служит для облегчения ввода данных следующего варианта. Если числа или массивы в п. 3 для второго варианта те же, что и для первого, их можно не вводить, а использовать оставшиеся в памяти машины. Если какие-то данные изменились, это отмечается пробивкой на ИК соответствующего элемента **true** (номера в скобках в п. 3). После ввода ИК в соответствии с ней вводятся по списку п. 3 изменившиеся данные. Элемент 9 этой ИК указывает, следует ли вводить новую информационную карту для счета третьего и т. д. вариантов. Отсутствие пробивки в этой строке запрещает ввод новых ИК до исчерпания счетчика var .

На печать выводится значение остаточной дисперсии (f), уточняемых параметров (x), массив отклонений (Δ), ковариационная матрица (mi), логарифмы констант ($\ln k$), первые $n1$ из которых исправлены в соответствии с vk и полученными x .

Кроме описанных в прил. 4 стандартных подпрограмм, данная программа использует:

р 1063 — скалярное произведение векторов;

р 1067 — умножение прямоугольных матриц.

```
begin integer g, i, j, k, m, n, n1, s,  $\diamond$  w, var; boolean array z[1:9];
boolean fu; real a, dph, dv, e, e0, eps, epf, f, f0, f2,  $\diamond$  g, mpi, nk,
p, p1, p2, pi, q, t, v0, xi, fun, fun0;
e:=ln(10);
rein: p0042 (xi, f2, m, s, n, n1,  $\diamond$  w, dph, dv, eps,  $\diamond$  g, var);
epf:=  $\diamond$  g/10; mpi:=xi*f2*4;
```

```

begin array c0, cx, lnb, u[1:m], e, lnk[1:s], ner, r, x[1:n], df, lok[1:n1],
  rs, lnh, vx, w[1:⧫ w], b[1:m, 1:m], mi[1:n, 1:n], vk[1:n1, 1:n], v,
  vb[1:s, 1:m],
lob, cl, d[1:⧫ w, 1:m], r1, r2[1: (if n>m then n else m) +2];
for i:=1 step 1 until 9 do z[i]:=true;
p042(v, vk);
ma: if z[1] then p0042(lnk);
if z[2] then p0042(v0);
if z[3] then p0042(c0);
if z[4] then p0042(cx);
if z[5] then p0042(e0);
if z[6] then p0042(nk);
if z[7] then p0042(vx);
if z[8] then
begin for i:=1 step 1 until ⧫ w do rs[i]:=1018;
p0042(⧫ w);
end;
p0042(lnh); p:=e/nk;
for i:=1 step 1 until ⧫ w do
begin a:=vx[i]; q:=v0+a; f:=v0/q↑2;
for j:=m step -1 until 1 do
begin p1:=c0[j]; p2:=cx[j]; cl[i, j]:=(p1×v0+p2×a)/q;
d[i, j]:=(p2-p1)×f
end
end;
for i:=1 step 1 until ⧫ w do
begin lnh[i]:=lob[i, 1]:=(e0-lnh[i])×p;
for j:=2 step 1 until m do lob[i, j]:=ln(cl[i, j])
end;
for i:=1 step 1 until s do lnk[i]:=lnk[i]×e;
neww: fu:=true; f0:=1018; pi:=xi;
for i:=1 step 1 until n do x[i]:=0;
for i:=1 step 1 until n1 do lok[i]:=lnk[i];
bj: f:=0; for i:=1 step 1 until n do
begin ner[i]:=0;
for j:=1 step 1 until n do mi[i, j]:=0
end;
for i:=1 step 1 until n1 do
begin q:=lok[i];
for j:=1 step 1 until n do q:=q+x[j]×vk[i, j];
lnk[j]:=q
end;
for g:=1 step 1 until ⧫ w do
begin for i:=1 step 1 until m do lnb[i]:=lob[g, i];
fun:=1018;
br: for i:=1 step 1 until m do
begin u[i]:=cl[g, i];
for j:=1 step 1 until m do b[i, j]:=0
end;
for i:=1 step 1 until s do
begin q:=lnk[i];
for j:=1 step 1 until m do q:=q+v[i, j]×lnb[j];
c[i]:=q:=exp(q);

```



```

for j:=1 step 1 until m do
begin a:=v[i, j]×q; u[j]:=u[j]—a;
  for k:=1 step 1 until m do b[j, k]:=b[j, k]+v[i, k]×a
end
end;
fun:=0; for i:=1 step 1 until s do fun:=fun+c[i];
for i:=1 step 1 until m do fun:=fun—c1[g, i]×lnb[i];
if fun<fun0 then fun0=fun else
  begin for i:=1 step 1 until m do
    begin q:=r1[i]:=r1[i]/2; lnb[i]:=lnb[i]—q
    end; go to br
  end;
p0037(b, r1, r2); p0033(b, u, r1);
q:=0; for i:=1 step 1 until m do
  begin lnb[i]:=lnb[i]+r1[i]; q:=q+abs (u[i])+abs (r1[i])
  end;
if q>eps then go to br;
for i:=2 step 1 until m do lob[g, i]:=lnb[i];
p1067(m, m, s, v, b, vb);
if fu then
  begin p:=0; for i:=1 step 1 until m do p:=p+d[g, i]×b[1, i];
  w[g]:=1/(dph+p×dv×p)
  end;
rs[g]:=q:=lnb[1]—lnh[g]; p:=w[g]×q; f:=f+p×q;
for i:=1 step 1 until n1 do df[i]:=c[i]×vb[i, 1];
  for i:=1 step 1 until n do
    begin a:=0; for j:=1 step 1 until n1 do a:=a+df[j]×vk[j, i];
    r[i]:=a; ner[i]:=ner[i]+p×a; a:=a×w[g];
    for j:=1 step 1 until i do mi[i, j]:=mi[i, j]+a×r[j]
    end
  end g;
if f≥f0 then
  begin pi:=pi×f2; if pi>mpi then go to teg
  end
else pi:=pi/f2; f0:=f; fu:=false;
for i:=1 step 1 until n do
  begin p:=r[i]:=1/sqrt(mi[i, i]); ner[i]:=ner[i]×p
  end;
p:=1+pi; for i:=1 step 1 until n do
  begin q:=r[i];
  for j:=i step — 1 until 1 do mi[i, j]:=mi[j, i]:=mi[i, j]×r[j]×q;
  mi[j, i]:=p
  end;
p0037(mi, r1, r2); p0033(mi, ner, df);
for i:=1 step 1 until n do
  begin p:=df[i]:=df[i]×r[i]; x[i]:=x[i]+p
  end;
if p1063(df, df)>epf then go to bj;
if pi≠0 then
  begin pi:=0; go to bj
  end;
teg: if p1063 (x, x)>◇ g then go to neww;
f0:=f/(◇ w—n)/e↑2;
for i:=1 step 1 until n do

```

```
begin q:=r[i]; for j:=1 step 1 until n do mi[i, j]:=mi[i, j]×q ×  
    ×r[j]×f0  
end;  
for i:=1 step 1 until s do lnk[i]:=lnk[i]/e;  
p1041(f0, x, rs, mi, lnk);  
var:=var-1; if var≤0 then  
    begin p0042(var); if var=0 then stop else  
        if var<0 then go to rein  
    end  
else if z[9] then p1177(z); go to ma  
end  
end
```

Приложение 7

ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ ТАБЛИЦЫ

Таблица 24

Некоторые константы для температур 0—100°C ($\Theta = 2,3 RT/F$;
 A_D — угловой коэффициент закона Дебая для водных растворов;
 K_w — ионное произведение воды)

$t, ^\circ\text{C}$	$\vartheta, \text{ мВ}$	A_D	$-\lg K_w$	$t, ^\circ\text{C}$	$\vartheta, \text{ мВ}$	A_D	$-\lg K_w$
0	54,197	0,4918	14,944	55	65,109	0,5432	13,137
5	55,189	0,4952	14,734	60	66,102	0,5494	13,017
10 =	56,182	0,4989	14,535	65	67,093	0,5558	12,90
15	57,173	0,5028	14,346	70	68,085	0,5625	12,80
20	58,165	0,5070	14,167	75	69,078	0,5695	12,69
25	59,158	0,5115	13,997	80	70,069	0,5767	12,60
30	60,149	0,5161	13,833	85	71,061	0,5842	12,51
35	61,141	0,5211	13,680	90	72,054	0,5920	12,42
40	62,133	0,5262	13,535	95	73,046	0,6001	12,34
45	63,126	0,5317	13,396	100	74,037	0,6086	12,26
50	64,117	0,5373	13,262				

Таблица 25

Значения логарифмов констант гидролиза по первой ступени
для катионов некоторых металлов ($I = 0,1$; 20—25°C)

M^{n+}	$-\lg K_h$	M^{n+}	$-\lg K_h$
Ga^{3+}	3,23	Ce^{4+}	—0,80
In^{3+}	3,85	Hg^{2+}	2,91
Sc^{3+}	4,73	Fe^{3+}	2,84
Th^{4+}	3,29		

Значения логарифмов общих констант устойчивости ионов Fe^{3+}
и Ce^{4+} с анионами среды ($I \approx 1-2$)

	Лиганд L^{n-}						
	Cl^-		NO_3^-			SO_4^{2-}	
	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_3$	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$
Fe^{3+}	0,62	1,34	1,00	—	—	3,25	4,20
Ce^{4+}	—	—	0,78	1,20	1,34	3,54	5,84
							7,14

Т а б л и ц а 27

Константы протонизации некоторых лигандов

Лиганд	I	$t, ^\circ\text{C}$	$\lg B_i$ при $i =$						
			1	2	3	4	5	6	7
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ацетат	0,1	25	4,53						
Лактат	0,1	25	3,66						
	2,0	20	3,69						
Бензоат	0,1	25	4,01						
Оксалат	0,1	25	3,85	5,03					
	2,0	20	3,87	5,35					
Глицинат	0,1	25	9,62	12,05					
Малонат	0,1	25	5,29	9,05					
Сукцинат	0,1	25	5,21	9,21					
Глутарат	0,1	25	5,01	9,15					
Адипинат	0,1	25	5,00	9,28					
о-Фталат	0,1	25	4,92	7,68					
8-Оксихинолинат, L ⁻	0,1	25	9,66	14,67					
Тартрат, L ²⁻	0,1	25	3,95	6,76					
	2,0	20	3,60	6,37					
Тартрат, L ³⁻	0,1	25	14,40	18,33	21,18				
Сульфат	2,0	25	0,92						
Сульфит	0,1	25	6,79	8,16					
Малат	0,1	20	4,71	7,93					
Салицилат, L ²⁻	0,1	25	13,70	16,53					
Малеинат	0,1	25	5,75	7,65					
Дигликолят	0,1	25	3,92	6,69					
Итаконат	0,1	25	5,14	8,82					
Пиколинат	0,5	25	5,40	7,00					
Ферронат, L ²⁻	0,1	20	5,40	7,00					
Иминодиацетат	0,1	20	9,33	11,72	13,54				
Нитрилотриацетат	0,1	20	9,73	12,22	14,11				
Цитрат, L ³⁻	0,1	25	5,82	10,27	13,22				
Цитрат, L ⁴⁻	0,1	25	16,00	21,61	25,92	28,85			

Продолжение табл. 27

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Сульфосалицилат, L ³⁻	0,1	25	11,74	14,23					
Этилендиамин-тетраацетат	0,1	20	10,26	16,42	19,09	21,08			
Диаминоцикло-гексантетраацетат	0,1	20	11,70	17,82	21,34	23,77			
Аспарагинат	0,1	25	9,62	13,32	15,26				
Глутамат	0,1	25	9,67	13,95	16,25				
Пирофосфат	0,1	25	8,95	15,07	17,07	17,51			
Диэтиленetriамин-пентаацетат	0,1	25	10,42	19,18	23,60	26,16	27,95		
Анион ксиленолового оранжевого, L ⁶⁻	0,1	25	12,28	22,74	29,14	32,37	34,95	36,10	36,86
Манделат, L ²⁻	0,06	25	16,00	19,45					

Таблица 28

Значения *t*-критерия Стьюдента для уровня значимости 0,05

Число степеней свободы, ρ	<i>t</i>	Число степеней свободы, ρ	<i>t</i>
1	12,71	11	2,20
2	4,30	12	2,18
3	3,18	13	2,16
4	2,78	14	2,14
5	2,57	15	2,13
6	2,45	16	2,12
7	2,36	17	2,11
8	2,31	18	2,10
9	2,26	19	2,09
10	2,23	20	2,09

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. — М.—Л.: Химия, 1966. — 631 с.
2. Скорик Н. А., Кумок В. Н. Химия координационных соединений. — М.: Высшая школа, 1975. — 208 с.
3. Желиговская Н. Н., Черняев И. И. Химия комплексных соединений. — М.: Высшая школа, 1966. — 388 с.
4. Новаковский М. С. Лабораторные работы по химии комплексных соединений. — Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1964. — 203 с.
5. Координационная химия редкоземельных элементов/Под ред. В. И. Спицына, Л. И. Мартыненко. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. — 253 с.
6. Химия платиновых и тяжелых металлов/Под ред. Р. Н. Щелокова. — М.: Наука, 1975. — 204 с.
7. Ключников Н. Г. Неорганический синтез. — М.: Просвещение, 1971. — 320 с.
8. Руководство по препаративной неорганической химии/Под ред. Г. Брауэра. — М.: ИЛ, 1956. — 896 с.
9. Синтезы неорганических соединений/Под ред. У. Джолли. — М.: Мир, 1966; т. 1. — 277 с.; т. 2. — 439 с.; т. 3. — 268 с.
10. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. — М.: Химия, 1974. — 407 с.
11. Тикавый В. Ф. и др. Практикум по неорганической химии. — Минск: Вышэйшая школа, 1969. — 244 с.
12. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы/Под ред. И. И. Черняева. — М.—Л.: Наука, 1964. — 339 с.
13. Шлефер Г. Л. Комплексообразование в растворах. — М.—Л.: Химия, 1964. — 379 с.
14. Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования. — М.: Мир, 1973. — 359 с.
15. Бабко А. К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. — Киев: Изд-во АН УССР, 1955. — 328 с.
16. Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений. — М.: Изд-во АН СССР, 1959. — 206 с.
17. Stability constants of metal-ion complexes. London, Burlington House, 1964; Supplement 1, 1971; Supplement 2, 1979.
18. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. — М.—Л.: Химия, 1964. — 179 с.

19. Аносов В. Я., Бурмистрова Н. П., Озерова М. И., Цуринов Г. Г. Практическое руководство по физико-химическому анализу.— Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 1971.— 173 с.
 20. Пилюян Г. О. Введение в теорию термического анализа.— М.: Наука, 1964.— 232 с.
 21. Кумок В. Н. Закономерности в устойчивости координационных соединений в растворах.— Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1977.— 229 с.
 22. Берг Л. Г. Введение в термографию.— М.: Наука, 1969.— 395 с.
 23. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию.— М.: ИЛ, 1961.— 111 с.
 24. Григорьев А. И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений.— М.: Изд-во Моск. ун-та, 1977.— 86 с.
 25. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений/Под ред. В. М. Вдовенко.— М.—Л., Химия, 1964.— 268 с.
 26. Шарло Г. Методы аналитической химии.— М.—Л.: Химия, 1969; ч. 1 — 667 с.; ч. 2.— с. 667 — 1204.
 27. Кольтгоф И. М., Белчер Р., Стенгер В. А., Матсуяма Дж. Объемный анализ. Т. 3.— М.: Изд-во хим. лит-ры, 1961.— 840 с.
 28. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование.— М.: Химия, 1970.— 360 с.
 29. Трохименко Я. К., Любич Ф. Д. Инженерные расчеты на микрокалькуляторах.— Киев: Техника, 1980.— 383 с.
 30. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии.— М.: Мир, 1979.— 376 с.
 31. Костромина Н. А. Комплексоны редкоземельных элементов.— М.: Наука, 1980.— 219 с.
 32. Попель А. А. Применение ядерной магнитной релаксации в анализе неорганических соединений.— Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 1975.— 173 с.
 33. Попель А. А. и др. Практическое руководство по химии комплексных соединений.— Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 1979.— 192 с.
-

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ	7
1. Определение констант протонизации аниона двухосновной кислоты и произведения растворимости малорастворимой кислоты	7
2. Определение констант устойчивости методом Бьеррума	11
3. Выбор оптимальных условий фотометрического определения иона металла	17
4. Фотометрическое определение соотношения металл: лиганд в комплексе	24
5. Определение количества протонов в комплексе и его устойчивости фотометрическим методом	32
6. Изучение устойчивости комплексных соединений методом растворимости	43
7. Определение констант устойчивости комплексов методом потенциометрии с ртутным электродом	49
8. Термический анализ координационных соединений	54
9. Установление предельной схемы диссоциации координационного соединения методом электропроводности	60
10. Синтезы некоторых комплексных соединений	66
11. Анализ колебательных спектров комплексных соединений	80
12. Исследование комплексных соединений в растворе методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР)	90
Приложение 1. Аналитические определения в изучаемых системах	97
Приложение 2. Задачи по курсу «Теория ионных равновесий»	104
Приложение 3. Оформление отчетов по лабораторным работам	116
Приложение 4. Расчет общих констант протонизации многоосновных кислот по методу Бьеррума на ЭВМ	118
Приложение 5. Расчет констант ступенчатого комплексобразования по конкурентному методу Бьеррума на ЭВМ	123
Приложение 6. Программа расчета констант равновесия по измеренной равновесной концентрации одной из частиц	128
Приложение 7. Вспомогательные таблицы	134
Рекомендуемая литература	138

**Виктор Нафтулович КУМОК,
Нина Алексеевна СКОРИК**

**ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ХИМИИ
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Учебное пособие

Редактор Е. В. Лукина
Технический редактор Р. М. Подгорбунская
Корректоры К. Г. Шилько, Г. П. Орлова

ИБ944. Сдано в набор 2.12.1981 г. Подписано к печати 22.11.1983 г.
К306259. Формат $84 \times 108^{1/32}$, бумага типографская № 3.
Гарнитура Литературная. Высокая печать. П. л. 4,5; уч.-изд. 8,22;
усл. п. л. 7,56. Заказ 3742. Тираж 500. Цена 1 р. 20 к.

Издательство ТГУ. 634029. Томск, ул. Никитина, 4.
Типография издательства «Красное знамя». Томск, ул. Советская, 47.

1 р. 20 к.

Томский госуниверситет 1878



Научная библиотека 00593420



ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТОМСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА