

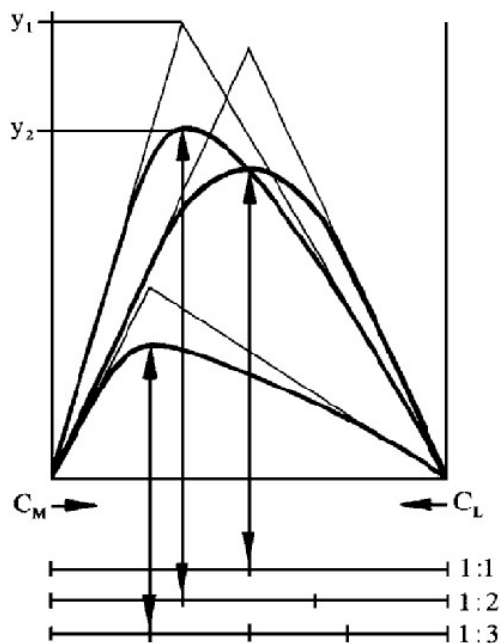
WYZNACZANIE LICZBY KOORDYNACYJNEJ ZWIĄZKU KOMPLEKSOWEGO

Zagadnienia: Związki kompleksowe. Teoria pola ligandów. Teoria pola krystalicznego. Wiązania chemiczne (atomowe, jonowe i koordynacyjne). Podstawy analizy spektrofotometrycznej. Przejścia elektronowe w związkach koordynacyjnych. Przejścia typu przeniesienia ładunku.

Jony żelazowe w roztworach wodnych tworzą z jonami salicylanowymi trzy rodzaje kompleksów. Poniżej $\text{pH} = 4$ w roztworze istnieje głównie kation jednosalicylanu żelaza(III) $[\text{Fe Sal}]^+$, powyżej $\text{pH} = 9$ prawie wyłącznie anion trójsalicylanu żelaza(III) $[\text{Fe}(\text{Sal})_3]^{-3}$, a w pośrednim obszarze pH przeważa anion dwusalicylanu żelaza(III) $[\text{Fe}(\text{Sal})_2]^-$.

Wyznaczenie liczby koordynacyjnej (n) tj. liczby ligandów (L) połączonych z atomem centralnym (M) zwykle sprowadza się do wyznaczenia stosunku molowego reagujących składników, np. metodą serii izomolowych, zwaną też metodą Joba. Metoda ta polega na pomiarze dowolnej, lecz koniecznie addytywnej, właściwości całej serii izomolowych roztworów w których suma stężeń metalu tworzącego kompleks i ligandu jest wielkością stałą. Warunkiem zastosowania metody Joba jest możliwość pomiaru stężenia kompleksu lub dowolnej wielkości fizycznej proporcjonalnej do niego. Wyznaczenie liczby koordynacyjnej związku kompleksowego jest możliwe w oparciu o badania spektrofotometryczne jeżeli w interesującym nas zakresie stężeń spełnione jest prawo Lamberta-Beera. Przygotowuje się wówczas serię roztworów o stopniowo zmieniającym się stosunku stężeń reagentów tworzących związek kompleksowy, przy zachowaniu stałej sumy stężeń obu składników we wszystkich roztworach. Następnie mierzy się absorbancję jako wielkość proporcjonalną do stężenia powstającego kompleksu. Maksimum stężenia kompleksu przypada dla roztworu w którym stosunek stężenia liganda do stężenia jonów metalu jest równy liczbie koordynacyjnej. Jeżeli wyniki zostaną przedstawione w postaci wykresu zależności stężenia kompleksu (lub wielkości do niego proporcjonalnej) od

składu roztworu, to można także w przybliżeniu wyznaczyć graficznie stałą nietrwałości kompleksu (rys. 1).



Rys.1. Graficzny sposób wyznaczania stałej nietrwałości kompleksu

Stała nietrwałości jednego, ściśle określonego związku kompleksowego o składzie np. ML_n jest stałą równowagi dysocjacji zachodzącej wg schematu $ML_n \rightleftharpoons M + nL$ którą można zapisać następująco:

$$K = \frac{c_M \cdot c_L^n}{c_{ML_n}} \quad (1)$$

Jeżeli ogólne stężenie kompleksu wynosi c , zaś stopień dysocjacji α to w stanie równowagi stężenia reagentów wynoszą odpowiednio: $c_M = c \cdot \alpha$, $c_L = c \cdot n \cdot \alpha$ i $c_{ML_n} = c \cdot (1 - \alpha)$. Wstawiając wartości tych stężeń do powyższego równania otrzymujemy:

$$K = \frac{c^n \cdot n^n \cdot \alpha^{n+1}}{1 - \alpha} \quad (2)$$

Aby obliczyć stałą nietrwałości z tego równania konieczna jest znajomość stopnia dysocjacji kompleksu. W celu wyznaczenia α na otrzymanym wykresie (rys. 1) w punktach przecięcia krzywej z osią odciętych rysuje się styczne. Rzędna punktu przecięcia się stycznych (y_1) odpowiada ogólnemu stężeniu kompleksu (gdyby nie ulegał on dysocjacji), natomiast rzędna maksimum na krzywej doświadczalnej (y_2) odpowiada jego rzeczywistemu stężeniu. Stopień dysocjacji kompleksu wynosi zatem:

$$\alpha = \frac{y_1 - y_2}{y_1} \quad (3)$$

Wykonanie ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie stosunku molowego reagentów w reakcji tworzenia kompleksu żelazowo-salicylanowego oraz wyznaczenie stałej nietrwałości tego kompleksu przy pH = 1. Pomiaru adsorpcji światła dokonuje się spektrofotometr „Cecil” w kuwecie o grubości 1 cm.

Z roztworów salicylanu sodu i siarczanu żelaza(III) o jednakowych stężeniach równych $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ przygotowuje się serię kilkunastu roztworów w kolbkach na 50 cm^3 w ten sposób, aby w każdym przypadku suma objętości obu roztworów wyjściowych była stała i równa 2 cm^3 . Zaczynamy od ilości $0,2 \text{ cm}^3$ siarczanu żelaza(III) w pierwszej kolbie zwiększając z początku tę ilość co $0,1 \text{ cm}^3$ a po osiągnięciu $1,4 \text{ cm}^3$ co $0,2 \text{ cm}^3$. Odpowiednio należy dodać $1,8 \text{ cm}^3$ salicylanu sodu do pierwszej kolby zmniejszając z początku tę ilość co $0,1 \text{ cm}^3$, a po osiągnięciu $1,4 \text{ cm}^3$ co $0,2 \text{ cm}^3$. Odmierzone objętości obu roztworów należy uzupełniać roztworem buforowym do objętości 50 cm^3 . Roztwory odniesienia sporządza się biorąc w każdym przypadku taką samą objętość siarczanu żelaza(III) jak do roztworu badanego i uzupełnia buforem do 50 cm^3 . Pomiar absorpcji wykonuje się przy długości fali 520 nm . Następnie wykonuje się wykres zależności absorpcji od składu mieszaniny i odczytuje z niego wartość odciętej odpowiadającej maksimum. Stosunek stężeń reagentów w tym punkcie równa się liczbie koordynacyjnej. Opisanym wcześniej sposobem graficznym wyznacza się także α oraz wylicza przybliżoną wartość K .