

Ćwiczenie nr B8

ANALIZA ZWIĄZKÓW KOMPLEKSOWYCH

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest określenie składu związku kompleksowego jaki tworzy Fe(II) z 2,2'-dipirydylem przy zastosowaniu jednej lub więcej (wskazanej przez asystenta prowadzącego zajęcia) metod:

- metody serii izomolowych,
- metody nasycenia,
- metody nachylenia prostych.

II. Zagadnienia wprowadzające

1. Charakterystyka związków kompleksowych.
2. Teorie związków kompleksowych.
3. Działanie promieniowania świetlnego na materię.
4. Współczynnik absorpcji.
5. Prawa Lamberta-Beera.
6. Odchylenia od prawa Lamberta-Beera.

Literatura obowiązująca:

1. M. Babko, A.T. Pilipienko, „Analiza fotochemiczna”, PWN, 1972.
2. M. Szczepaniak, „Metody Instrumentalne w Analizie Chemicznej”, PWN, 2002.
3. E. Inczedy, „Równowagi kompleksowania w chemii analitycznej”, PWN, 1979.
4. E. Szymański, „Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej”, cz.1, Wyd. UMCS Lublin, 1991.
5. A. Bielański, „Podstawy chemii nieorganicznej”, cz.2, PWN, 1999.

III. Część teoretyczna

III. 1. Związki kompleksowe nieorganiczne

Związki kompleksowe jest to specyficzna grupa związków złożona z:

- rdzenia (jednego lub kilku); rdzeń takiego związku stanowi najczęściej jon metalu przejściowego lub ciężkiego metalu grupy głównej,
- ligandów – skoordynowanych przez atom centralny jonów lub cząsteczek elektroobojętnych ułożonych w ściśle określonym porządku wokół jonu centralnego.

Rdzeniem (atorem centralnym) jest zwykle atom lub jon o strukturze elektronowej umożliwiającej przyjęcie par elektronowych i wytworzenie wiązania koordynacyjnego, w którym jest akceptorem elektronów. Ligandami są cząsteczki lub jony dysponujące wolnymi parami elektronów, które odgrywają rolę donorów par elektronowych. W wyniku utworzenia związku kompleksowego atom centralny uzyskuje konfigurację elektronową najbliższego gazu szlachetnego (lub zbliżoną). Liczbę ligandów w cząsteczce podaje liczba koordynacyjna.

Związki kompleksowe mogą występować:

- w fazie stałej – w sieci krystalicznej takiego związku, można wyodrębnić grupę atomów o wiązaniu silniejszym lub innego typu niż pomiędzy tą grupą a pozostałymi atomami lub grupami atomów,
- w roztworze – istnieją grupy atomów, które w wodzie nie dysocjują np. jeśli do roztworu soli żelaza (II) dodamy jony CN^- to otrzymamy roztwór o barwie żółtej, który nie wykazuje reakcji charakterystycznych ani dla jonów żelaza (II) ani też dla jonów $\text{CN}^{\cdot-}$. Dzięki różnym badaniom można wykazać, że w roztworze występuje złożony jon $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Naturę wiązania między jonem centralnym i ligandami wyjaśniają dwie teorie:

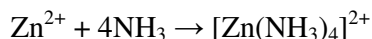
- teoria pola krystalicznego – związki kompleksowe tworzą się na skutek oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy elektronami podpowłoki d atomu centralnego a wolnymi parami elektronów ligandu,
- teoria pola ligandów – pomiędzy ligandem a jonem centralnym występuje zlokalizowane wiązanie koordynacyjne utworzone w wyniku nakrywania się orbitali atomowych ligandów obsadzonych wolnymi parami elektronowymi.

W związkach kompleksowych wiązania koordynacyjne występują pomiędzy metalem a skoordynowaną cząsteczką lub jonem ujemnym. Wiadomo jest również, że

liczba elektronów dookoła centrum koordynacji jest równa liczbie elektronów w atomie najbliższego, cięższego gazu szlachetnego.

Przykładem jest tworzenie kompleksu $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, który powstaje w wyniku przyłączenia do kationu cynkowego Zn^{2+} czterech cząsteczek amoniaku NH_3 .

Atom Zn ma 30 elektronów, jon Zn^{2+} ma ich 28. W wyniku przyłączenia przy pomocy wiązania koordynacyjnego 4 par elektronów azotu z 4 drobin NH_3 jon cynkowy Zn^{2+} zyskuje konfigurację najbliższego (cięższego od niego) gazu szlachetnego ${}_{36}\text{Kr}$ (36 elektronów).



Liczba jednopozycyjnych ligandów przyłączonych do jonu centralnego nosi nazwę liczby koordynacyjnej (LK).

Jednakże podana reguła nie zawsze obowiązuje. Przykładem jest kompleks $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ gdzie w wyniku przyłączenia dwóch ligandów srebro ma 50 elektronów zaś ksenon - najbliższy cięższy gaz szlachetny ma ich 54.

W budowie związków kompleksowych zaobserwowano również inne prawidłowości:

- do jonów jednododatnich przyłączają się dwa ligandy jednopozycyjne $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{AgCl}_2]^-$ $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$,
- do jonów dwudodatnich – cztery $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$,
- do jonów trójdotatnich – sześć $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$.

Reguła Lamberta mówi, że liczba koordynacyjna jest raczej funkcją okresu niż grupy, często dla okresu :

- drugiego – LK = 4,
- trzeciego i czwartego – LK = 6,
- piątego i szóstego – LK = 8.

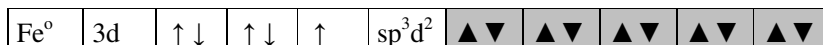
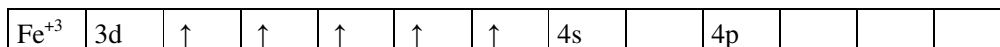
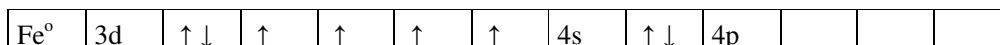
Nie są to jednak ścisłe prawidłowości i mogą od nich występować odstępstwa.

O budowie przestrzennej kompleksu decyduje jego liczba koordynacyjna. Strukturę drobin kompleksów wyjaśnia się hybrydyzacją orbitali atomowych jonu centralnego. Metale przejściowe, które najczęściej są jonami centralnymi kompleksu charakteryzują się zapełnianiem orbitalu d przedostatniej powłoki elektronowej. Orbitale te są zdolne do hybrydyzacji z orbitalami s oraz orbitalami p powłoki walencyjnej i tworzą one zhybrydyzowane orbitale wiążące. W zależności od ilości elektronów d uzyskujemy różne typy hybrydyzacji. Typ hybrydyzacji determinuje kształt cząsteczki (Tabela 1).

Tabela 1. Typ hybrydyzacji a geometryczna struktura kompleksu

LK	typ hbrzydycacji	struktura
2	sp	liniowa
3	sp ³	płaska trygonalna
4	sp ² d	płaski kwadrat
	sp ³	tetraedr
5	sp ³ d	bipiramida trygonalna piramida tetragonalna
6	sp ³ d ²	sześciobok słup trygonalny oktaedr
8	sp ³ d ⁴	sześcian antypryzmat kwadratowy

Żelazo ($Z = 26$) ma konfigurację elektronową $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^6 4s^2$. Jon Fe^{3+} powstaje poprzez usunięcie elektronów 4s i jednego ze sparowanych elektronów 3d. Pozostaje pięć elektronów walencyjnych na pięciu orbitalach 3d. Grupują się one na trzech orbitalach 3d, a pozostałe dwa orbitale d, orbital 4s oraz trzy orbitale 3p ulegają hybrydyzacji sp^3d^2 – tworząc 6 wolnych zhybrydyzowanych orbitali. To właśnie te orbitale biorą udział w tworzeniu wiązania koordynacyjnego z jonami CN^- . Na podstawie badań strukturalnych stwierdzono, że w jonie $[Fe(CN)_6]^{4-}$ jon Fe (II) jest otoczony sześcioma jonami CN^- i ma strukturę oktaedru.



↑↓ -orbital niezhybrydyzowany, elektrony żelaza

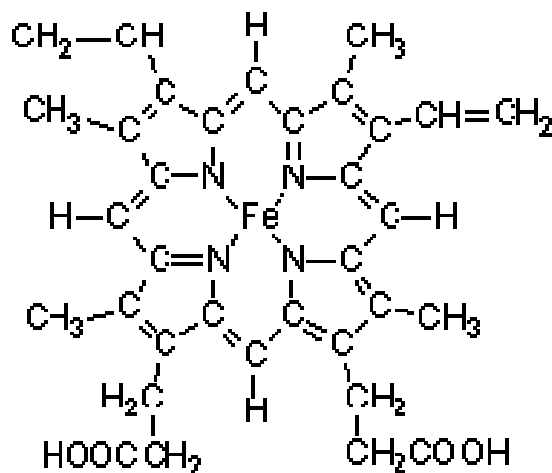
▲▼ orbital zhybrydyzowany – elektrony jonu CN^-

Ligand w związku kompleksowym jest zawsze donorem pary elektronowej. Może on być dawcą jednej pary elektronowej i wtedy zajmuje jedno miejsce

koordynacyjne taki ligand nazywamy ligandem jednopozycyjnym np. Cl^- , CN^- , OH^- , NH_3 .

Ligand może posiadać dwa lub więcej atomów będących donorem pary elektronowej. Taki ligand zajmuje odpowiednio więcej miejsc koordynacyjnych wokół jonu centralnego. Nazywamy go ligandem wielopozycyjnym lub chelatowym (kleszczowym). Do najpopularniejszych ligandów dwupozycyjnych należą: diaminy, difosfiny i dietyry, (etylenodiamina (*en*), 2,2'-bipirydył (*bpy*), dimetryloglioksym (*dmg*), anion kwasu szczawiowego (*ox*)) które tworzą z metalem trwałe pierścienie. Do najpopularniejszych ligandów trójkleszczowych należy: dietylenotriamina (*dien*), czterokleszczowych – trietylenotetraamina (*yrien*) a sześciokleszczowych anion kwasu etylenodiaminotetraoctowego (*EDTA*).

Przykładem kompleksu wielokleszczowego jest hemoglobina.



Rys. 1. Strukturalny wzór hemoglobiny

Związki kompleksowe możemy podzielić:

ze względu na ładunek sfery koordynacyjnej na:

- kationowe,
- anionowe,

ze względu na strukturę elektronową jonu centralnego na:

- przenikowe – związki koordynacyjne, w których jon centralny przyjmuje konfigurację elektronową gazu szlachetnego,
- przylegowe – związki koordynacyjne, w których jon centralny nie ma konfiguracji elektronowej gazu szlachetnego,

ze względu na liczbę jonów centralnych na:

- jednordzeniowe,
- wielordzeniowe,

ze względu na szybkość wymiany ligandów na:

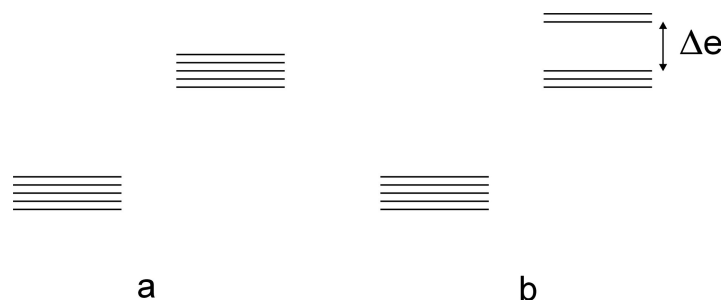
- labilne – szybko wymieniające ligandy,

- bierne – wolno wymieniające ligandy.

Ponieważ jednym z ligandów może być cząsteczka wody, więc kationy metali przejściowych w roztworze wodnym są w rzeczywistości akwakompleksami. W roztworach wodnych wewnętrzna strefa koordynacyjna utworzona jest z cząsteczek wody, które mogą być zastąpione silniej wiążącym ligandem. Zastąpienie cząsteczek wody przez inne ligandy może być częściowe. Na przykład kation Cr^{3+} , w zależności od warunków, tworzy jony kompleksowe $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ oraz $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$.

Dla roztworów wodnych liczbę koordynacyjną określa się jako liczbę przyłączonych ligandów z pominięciem cząsteczek wody. W jonach kompleksowych, np. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NCS}]^{2+}$ i $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCS})_5]^{2-}$ liczba koordynacyjna wynosi odpowiednio 1 i 5, a ogólna liczba koordynacyjna ma wartość 6.

Powstawanie związków kompleksowych stanowi szczególnie ważną część chemii metali przejściowych. W izolowanym jonie metalu przejściowego (w stanie gazowym) wszystkie 5 orbitali d mają taką samą energię. Jeśli jon metalu zostanie otoczony przez ligandy na skutek oddziaływania elektronów ligandów z orbitalami d atomu metalu następuje zwiększenie energii tych orbitali. Jeżeli pole wytworzone przez ligandy (dotyczy to zarówno ligandów obojętnych jak i anionowych) jest sferycznie symetryczne to nastąpi to następuje takie samo zwiększenie energii orbitali d, ale wszystkie one nadal posiadają taką samą energię (Rys. 2a). Najczęściej jednak, na skutek tego, że jon metalu otoczony jest przez 4 lub 6 ligandy (tworzone są struktury oktaedryczne i tetraedryczne – Tabela 1) i pole wytworzone przez ligandy nie jest sferycznie symetryczne, nie oddziałuje w taki sam sposób na wszystkie orbitale d. Ligandy tzw osiowe (leżące na osi) zwiększają bardziej energię „osiowych” orbitali d a w mniejszym stopniu energię orbitali d mieszanych (leżących pomiędzy osiami). Wynikiem tego zjawiska jest rozszczepienie poziomów energetycznych orbitali d na dwie grupy – orbitale o wyższej i niższej energii (Rys. 2b). Strukturą takich rozszczepionych orbitali zależy od liczby koordynacyjnej – czyli od pola wytworzonego przez ligandy.



Rys. 2. a – zwiększenie energii orbitali d metalu przejściowego na skutek oddziaływania ze sferycznie symetrycznym polem wytworzonym przez ligandy; b – rozszczepienie energii orbitali d metalu przejściowego

na skutek oddziaływania z oktaedrycznym polem wytworzonym przez ligandy.

Nie wszystkie orbitale d są obsadzone. W stanie podstawowym jonu obsadzone są elektronami orbitale d o niższej energii. Taki elektron może zaabsorbować kwant promieniowania i zostać przeniesiony na orbital d o energii wyższej. Ponieważ często wartość przerwy energetycznej orbitali d odpowiada długości promieniowania widzialnego, na skutek absorpcji jednej z długości fali związku kompleksowe mają barwę. Szerokość pasma pomiędzy rozszczepionymi orbitalami d (Δe) decyduje o barwie kompleksu. Badając widmo promieniowania elektromagnetycznego danego kompleksu, na podstawie położenia maksimum absorpcji, można łatwo zmierzyć wartość przerwy energetycznej. Zjawisko absorpcji promieniowania w zakresie widzialnym związków kompleksowych (co powoduje, że są one barwne) wykorzystuje się do ich oznaczeń ilościowych oraz do badania ich składu.

III. 2. Absorpcja promieniowania elektromagnetycznego

III.2.1. Promieniowanie elektromagnetyczne

Światło jest promieniowaniem elektromagnetycznym. Promieniowanie elektromagnetyczne ma charakter dualistyczny. Pewne zjawiska świadczą o tym, że jest ono falą, inne zaś o tym, że jest ono molekułą. Mówimy, zatem o korpuskularno-falowym charakterze promieniowania elektromagnetycznego.

Tabela 2. Zjawiska świadczące o dualistycznym charakterze promieniowania elektromagnetycznego.

charakter falowy	charakter korpuskularny
dyfrakcja	absorpcja
interferencja	emisja promieniowania
polaryzacja	efekt fotoelektryczny
załamanie	efekt Comptona

Zgodnie z teorią falową promieniowanie elektromagnetyczne jest falą rozprzestrzeniającą się z prędkością c zależącą od ośrodka rozchodzenia się fali. Im ośrodek jest bardziej skondensowany, tym szybkość rozchodzenia się fali elektromagnetycznej jest mniejsza. Najszybciej fale elektromagnetyczne rozchodzą się w próżni, i jak dotąd jest to największa nam znana szybkość.

Prędkość rozchodzenia się fali elektromagnetycznej „ c ” oprócz tego, że zależy od ośrodka, w którym się rozchodzi, zależy również od długości fali oraz jej częstości:

$$c = \lambda \nu \quad (1)$$

gdzie: λ – długość fali elektromagnetycznej, ν – częstość.

Te dwie wielkości charakteryzują falę elektromagnetyczną.

Fala elektromagnetyczna może być również scharakteryzowana przez tzw. liczbę falową η – jest to liczba fal przypadająca na 1 cm, $\eta = 1/\lambda$

Wiele zjawisk wskazuje jednak na to, że fala elektromagnetyczna ma również charakter korpuskularny (Tabela 2). Niektóre właściwości promieniowania elektromagnetycznego można wyjaśnić przy pomocy teorii korpuskularnej. Uzupełnia ona model falowy:

- promieniowanie rozprzestrzenia się w sposób ciągły, w niepodzielnych porcjach energii (kwantach – takie niepodzielne wartości nazywają się kwantami) a taka porcja energii nazywa się fotonem,
- foton ma energię, której wartość możemy powiązać z częstością drgań lub długością fali promieniowania:

$$E = h\nu = hc_0/\lambda \quad (2)$$

gdzie: E – energia fotonu, c_0 – prędkość światła w próżni $2.99792 \cdot 10^8$ [m·s⁻¹], h – stała Plancka $6.626 \cdot 10^{-34}$ Js (stała uniwersalna)

Równanie (2) zwane zależnością Plancka wiąże ze sobą obydwie cechy promieniowania elektromagnetycznego – korpuskularną i falową

Tak, więc energia fotonu może się zmieniać w zależności od długości fali. Jeśli do równania (2) podstawimy wartości liczbowe h i c to dla fotonu o danej długości fali otrzymamy:

$$E = \frac{1.98 \cdot 10^{-15}}{\lambda} \text{ [J]} \quad (3)$$

Ponieważ fala elektromagnetyczna ma charakter korpuskularny, dlatego też interesującą i często stosowaną wielkością jest energia promieniowania 1 mola (a więc $6.02 \cdot 10^{23}$) fotonów. Energia promieniowania 1 mola fotonów nazywa się einsteinem.

$$1 \text{ einstein} = 6.02 \cdot 10^{23} \frac{1.98 \cdot 10^{-15}}{\lambda} \quad (3a)$$

Równanie (3a) określa związek pomiędzy wielkością einsteina, a długością fali świetlnej.

Długości fal mogą się zmieniać od fal długich aż do fal krótkich. Nie ma ani górnej ani dolnej granicy długości fal.

Tabela 3. Rodzaje i charakterystyka promieniowania elektromagnetycznego.

Rodzaj promieniowania	Pasma częstotliwościowe	Pasma długofalowe
Gamma	$10^{20} - 10^{24}$	<1 pm
X	$10^{17} - 10^{20}$	1 nm – 1 pm
Ultrafioletowe	$10^{15} - 10^{17}$	400 nm – 1 nm
Widzialne	$(4 - 7.5) \times 10^{14}$	750 nm – 400 nm
Bliska Podczerwień	$(1 - 4) \times 10^{14}$	2.5 μm – 750 nm
Podczerwień	$10^{13} - 10^{14}$	25 μm – 2.5 μm
Mikrofalowe	$3 \times 10^{11} - 10^{13}$	1 mm – 25 μm
Fale radiowe	$< 3 \times 10^{11}$	>1 mm

Promieniowanie elektromagnetyczne może być pochłaniane przez materię. Pochłonięcie kwantu promieniowania powoduje wzbudzenie elektronowe atomów lub cząsteczek. Energie potrzebne do takiego wzbudzenia w zależności od cząstki wzbudzonej materii wahają się od kilku do kilkuset elektronowoltów. Dlatego też absorbowane fotony leżą w granicach światła widzialnego lub promieniowania nadfioletowego. Pochłanianie promieniowania przez materię nosi nazwę absorpcji promieniowania.

Obszar promieniowania widzialnego		
czerwone	niebieskie	fioletowe
14 000 cm^{-1}	21 000 cm^{-1}	50 000 cm^{-1}

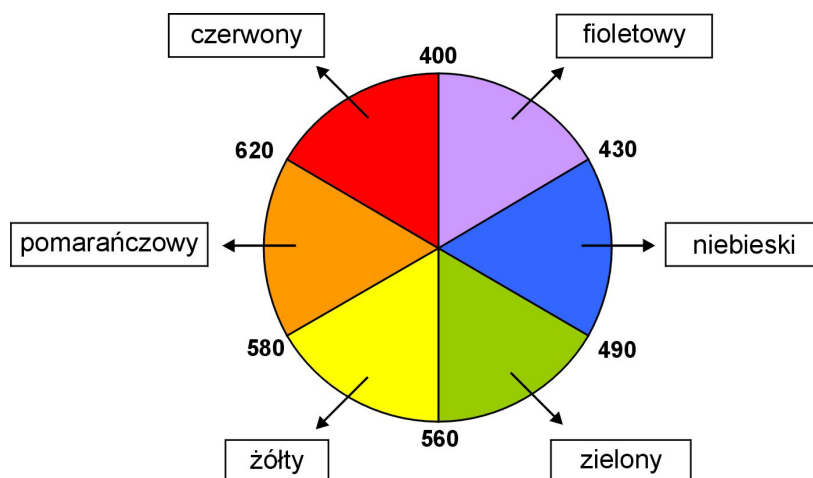
Jedną z konsekwencji pochłaniania promieniowania elektromagnetycznego jest barwa otaczających nas przedmiotów. Światło widzialne (białe) jest mieszaniną światła wszystkich kolorów od czerwonego poprzez pomarańczowy, żółty, zielony, niebieski do fioletowego.

Usunięcie z tej mieszaniny którejś z barw na skutek pochłaniania (absorpcji) promieniowania powoduje, że otrzymujemy barwę komplementarną.

Np. absorpcja przez substancję barwy czerwonej będzie powodowała, że kolor widzimy jako zielony, barwy fioletowej – kolor żółty itd.

Jednakże postrzeganie przez nas barw jest zjawiskiem bardzo złożonym, ponieważ wystarczy aby przedmiot absorbował jeden rodzaj promieniowania i już ma on barwę komplementarną, ale może również absorbować różne rodzaje promieniowania (w granicznym przypadku wszystkie poza tą jedną).

Np. chlorofil absorbuje w obszarze widzialnym światło czerwone oraz niebieskie (my widzimy rośliny jako zielone). Tak więc barwa otaczających nas przedmiotów jest konsekwencją oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego (światła) z materią.



Rys. 3. Koło barw. Barwy wzajemnie się dopełniające leżą naprzeciwko siebie.

III.2.2. Prawo Lamberta-Beera

Absorpcja promieniowania przez daną substancję zależy od:

- rodzaju substancji,
- częstości promieniowania (długości promieniowania),
- długości drogi promieniowania w próbce (grubości warstwy absorpcyjnej),
- molowego stężenia substancji w próbce.

Absorpcję promieniowania można mierzyć przy pomocy transmitancji (T) lub absorbancji (A):

Transmitancja jest to stosunek natężenia promieniowania przechodzącego przez próbkę (I) do natężenia promieniowania padającego na próbkę (I_0)

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (4)$$

Absorbancja A jest zdefiniowana jako:

$$A = \log T = \log \frac{I}{I_0} \quad (5)$$

Wielkość absorpcji określona jest przez dwa prawa:

1. Prawo Lamberta

- względne zmniejszenie natężenia światła przechodzącego przez układ jest niezależne od natężenia światła padającego:

$$\frac{\Delta I}{I_0} = \text{const} \quad (6)$$

- natężenie promieniowania zmienia się o ten sam ułamek w każdej warstwie o tej samej grubości układu absorbującego $\Delta I \sim l$ (l -grubość warstwy absorbującej),

2. Prawo Beera

- natężenie promieniowania przechodzącego przez ośrodek absorbujący jest proporcjonalne do liczby centrów absorbujących. $\Delta I \sim c$ (stężenie molowe substancji absorbującej promieniowanie).

Prawa te są spełnione jeżeli:

- promieniowanie padające na układ stanowi wiązkę równoległą,
- promieniowanie padające na układ jest wiązką monochromatyczną,
- warstwa substancji absorbującej jest jednolita (homogeniczna),
- układ absorbujący ma centra absorpcyjne działające niezależnie od siebie,
- można zaniedbać następujące procesy towarzyszące absorpcji promieniowania takie jak: rozproszenie światła, reakcje fotochemiczne, obsadzanie stanów wzbudzonych, procesy wielofotonowe.

Często te dwa prawa są stosowane razem i znane są pod nazwą prawa *Lamberta-Beera*:

Absorbancja promieniowania elektromagnetycznego jest proporcjonalna do drogi optycznej l i stężenia molowego (c) (w przypadku fazy gazowej do ciśnienia) substancji absorbującej.

Matematycznie prawo to można wyrazić w postaci:

$$-\frac{dI}{I} = kcl \quad (7)$$

gdzie: k – stała proporcjonalności.

Po scałkowaniu równania otrzymujemy:

$$\ln \frac{I}{I_0} = kcl \Rightarrow \log \frac{I}{I_0} = A = \epsilon cl \quad (8)$$

Jeżeli stężenie absorbującej substancji jest wyrażone w mol dm^{-3} a droga optyczna l w cm to ϵ nosi nazwę molowego współczynnika absorpcji.

Większość spektrofotometrów rejestruje zmiany wielkości A lub T w zależności od długości fali lub jej częstości. Ze względu na to, że absorbancja A jest liniowo zależna od drogi optycznej oraz stężenia molowego absorbującej substancji znajduje większe zastosowanie w praktyce.

W przypadku, gdy w badanym układzie znajduje się kilka substancji absorbujących promieniowanie o danej długości fali absorbancja układu jest równa sumie absorbancji poszczególnych składników układu – jest to tzw. prawo addytywności absorbancji.

$$A = \sum_i A_i = \sum_i \epsilon_i c_i l \quad (9)$$

Przy pomocy wyżej omówionych praw możemy z dużą dokładnością określać stężenie substancji absorbującej promieniowanie dla roztworów rozcieńczonych ($c < 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$). W takich tylko roztworach współczynnik ϵ nie zależy od współczynnika załamania światła n przez badany roztwór. W roztworach o wyższym stężeniu ϵ jest zależne od n .

III.2.2. Odchylenia od prawa Lamberta-Beera

Odchylenia od prawa Lamberta-Beera mogą występować z przyczyn aparaturowych lub wynikać w właściwości badanych układów.

1. Instrumentalne przyczyny odchylenia od prawa Lamberta-Beera
 - niehomogeniczna wiązka promieniowania (brak monochromatyczności promieniowania) Ponieważ molowy współczynnik absorpcji zależy od długości fali brak monochromatyczności wiązki może spowodować zarówno odchylenia dodatnie jak i ujemne,
 - występowaniem promieniowania rozproszonego (zjawisko to jest widoczne szczególnie w przyrządach niskiej klasy, takich, w których detektor rejestruje zarówno promieniowanie przechodzące przez roztwór jak i rozproszone. W przyrządach o dobrych parametrach technicznych ten problem nie istnieje).
2. Fizykochemiczne przyczyny odchylenia od prawa Lamberta-Beera:
 - fluorescencja składników układu,
 - zmiany stężenia spowodowane oddziaływaniem absorbujących substancji – asocjacją, kompleksowaniem,
 - zmiany absorbancji spowodowane przejściem w stan jonowy badanej substancji – np. dysocjacją,
 - zależność wartości ϵ od polaryzacji promieniowania.

IV Część doświadczalna

A. Aparatura i odczynniki

1. Aparatura:

- Spektrofotometr Cecil
- kolbki miarowe o poj. 25 cm³ – 20 (lub 15) szt.
- kolby miarowe o poj. 250 cm³ – 2 szt.
- cylinder miarowy 250 cm³
- kolba stożkowa o poj. 200 cm³
- pipety szklane
- zlewki o poj. 100–150 cm³ – 2szt.

2. Odczynniki:

- wodny roztwór kwasu siarkowego (IV) o stężeniu $c = 1 \text{ mol/dm}^3$,
- roztwór soli Mohra ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) o stęż. $\text{Fe(II)} = 0.1 \text{ mg/cm}^3$,
- 0.5% roztwór 2,2'-dipirydyłu – $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2$ – ($d = 1 \text{ g/cm}^3$, $M = 156,2 \text{ g/mol}$),
- wodny roztwór octanu amonu $\text{CH}_3\text{COONH}_4$,
- siarczan (IV) sodu – Na_2SO_3 .

Przed przystąpieniem do sporządzania roztworów włączyć spektrofotometr do sieci!

B. Przygotowanie roztworów

1. Metoda serii izomolowych

- z roztworu soli Mohra o zawartości żelaza (II) 0.1 mg/cm^3 oraz 0.5% roztworu 2,2'-dipirydyłu (roztwory wyjściowe) sporządzić po 200 cm³ roztworów o stężeniu 10^{-3} M/dm^3 ,
- przygotować wodny roztwór siarczanu (IV) sodu przez rozpuszczenie około 5 g Na_2SO_3 w 100 cm³ wody (w kolbce stożkowej),
- do 20 kolbek miarowych o pojemności 25 cm³ odpipetować kolejno: soli Mohra 0.5; 1.0; 1.5.....9.0; 9.5; 10.0 cm³ (kolejne objętości 10^{-3} molowego roztworu soli Mohra różnią się od siebie o 0.5 cm³),
- do każdej z kolbek dodać po 2 cm³ przygotowanego roztworu siarczanu (IV) sodu,

Budowa cząsteczki

- zakwasić roztwory (w celu zredukowania domieszek Fe^{+3}) dodając po 2 cm^3 1M roztworu kwasu siarkowego (VI),
- do tak przygotowanych roztworów odmierzyć kolejno 10.0; 9.5; 9.01.0; 0.5 cm^3 roztworu 2,2'-dipirydylu o stężeniu 10^{-3} M/ dm^3 , tak aby sumaryczna ilość moli soli Mohra i 2,2'-dipirydylu była taka sama w każdej z 20 kolbek,
- uzupełnić kolbki do kreski 30% roztworem octanu amonu.

nr próbki	1	2	3	4	5	6	18	19	20
sól Mohra $c = 10^{-3}$ M/ dm^3 [cm^3]	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	9.0	9.5	10.0
2,2' - dipirydyl $c = 10^{-3}$ mol/ dm^3 [cm^3]	10.0	9.5	9.0	8.5	8.0	7.5	1.5	1.0	0.5
Na_2SO_3 $c \sim 4.8\%$ [cm^3]	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
H_2SO_4 $c = 1$ mol/ dm^3 [cm^3]	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
$\text{CH}_3\text{COONH}_4 \sim 30\%$ - dopełnić do kreski										

2. Metoda nasycenia

- Do 15 kolbek o pojemności 25 cm^3 odpipetować po 4 cm^3 10^{-3} M roztworu soli Mohra,
- do każdej z kolbek dodać po 2 cm^3 roztworu siarczanu (IV) sodu,
- zakwasić roztwory (w celu zredukowania domieszek Fe^{+3}) dodając do każdej kolbki po 1 cm^3 1 M roztworu kwasu siarkowego (VI),
- do tak przygotowanych roztworów odmierzyć kolejno 2.0; 3.0; ..(z krokiem 1 cm^3) ... 15 cm^3 roztworu 2,2'-dipirydylu o stężeniu 10^{-3} M/ dm^3 ,
- uzupełnić roztwory do kreski 30% roztworem octanu amonu.

nr próbki	1	2	3	4	5	6	16	17	18
sól Mohra $c = 10^{-3}$ M/ dm^3 [cm^3]	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
2,2' - dipirydyl $c = 10^{-3}$ M/ dm^3 [cm^3]	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	n+1	16.0	17.0	17.5
Na_2SO_3 $c \sim 4.8\%$ [cm^3]	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
H_2SO_4 - $c = 1$ m [cm^3]	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
$\text{CH}_3\text{COONH}_4 \sim 30\%$ - dopełnić do kreski										

2. Metoda nachyleń prostych

I seria

- do 10 kolbek miarowych o pojemności 25 cm^3 odpipetować po 5 cm^3 wyjściowego roztworu 2,2'-dipirydylu (o stężeniu 0.5%),
- dodać do kolejnych kolbek 1.0; 1.5...(z krokiem 0.5 cm^3)...4.5; 5.0 cm^3 10^{-3} M roztworu soli Mohra,
- do każdej z 10 kolbek miarowych dodać po 2 cm^3 roztworu siarczanu (IV) sodu (o stężeniu ok. 4.8%),
- zakwasić roztwory (w celu zredukowania domieszek Fe^{+3} dodając do każdej kolbki po 2 cm^3 1 M roztworu kwasu siarkowego (VI),
- uzupełnić kolbki do kreski 30% roztworem octanu amonu.

II seria

- do 10 kolbek miarowych o pojemności 25 cm^3 odpipetować po 5 cm^3 wyjściowego roztworu soli Mohra (o zawartości Fe(II) 0.1 mg/cm^3),
- dodać do kolejnych kolbek 1.0; 1.5...(z krokiem 0.5 cm^3)4.5; 5.0 cm^3 10^{-3} M roztworu 2,2'-dipirydylu,
- do każdej z 10 kolbek miarowych dodać po 2 cm^3 r-ru siarczanu (IV) sodu (o stężeniu ok. 4.8%),
- zakwasić roztwory (w celu zredukowania domieszek Fe^{+3} dodając do każdej kolbki po 2 cm^3 1M roztworu kwasu siarkowego (VI).
- uzupełnić kolbki do kreski 30% roztworem octanu amonu.

C. Pomiary absorbcji

Dokładny opis działania oraz obsługa spektrofotometru Cecil 1011 znajduje się przy aparacie.

- włączyć przyrząd do sieci (ok. 20 min przed rozpoczęciem pomiarów),
- nastawić żadaną długość fali (dla metody serii izomolowych $\lambda_{\square} = 522\text{ nm}$; dla metody nasycenia $\lambda_{\square} = 522\text{ nm}$; dla metody nachyleń prostych $\lambda_{\square} = 500$ lub 580 nm),
- wyzerować przyrząd,
- włożyć kufkę z cieczą wzorcową (H_2O) w bieg wiązki światła,
- ustawić $A = 0$ dla cieczy wzorcowej (wody),
- wprowadzić badaną próbkę w bieg wiązki światła,
- odczytać absorbcję A .

D. Opracowanie wyników

Wodne roztwory związków kompleksowych często wykazują absorpcję promieniowania w widzialnym zakresie widma., Pomiar absorpcji promieniowania świetlnego o wybranej długości fali umożliwia precyzyjne oznaczanie niewielkich stężeń znajdującego się w roztworze związku kompleksowego.

Spektrofotometrię wykorzystać więc można do wyznaczania składu i stałych trwałości związków kompleksowych. Związki te powstają w wyniku współdziałania jonu centralnego M z ligandem L w myśl równania:



Ustalenie składu kompleksu sprowadza się do wyznaczania wartości współczynników m i n. Jeżeli $m = 1$ to kompleks nazywamy jednordzeniowym, gdy $m > 1$ - wielordzeniowym

1. Metoda serii izomolowych

Prezentowana metoda oznaczania składu związku kompleksowego znana jest pod nazwą metody serii izomolowych, metody zmian ciągłych lub metody Joba. Polega ona na pomiarze absorbancji roztworów o zmiennych składach molowych poszczególnych składników wchodzących w skład związku kompleksowego ale przy stałym ich sumarycznym stężeniu

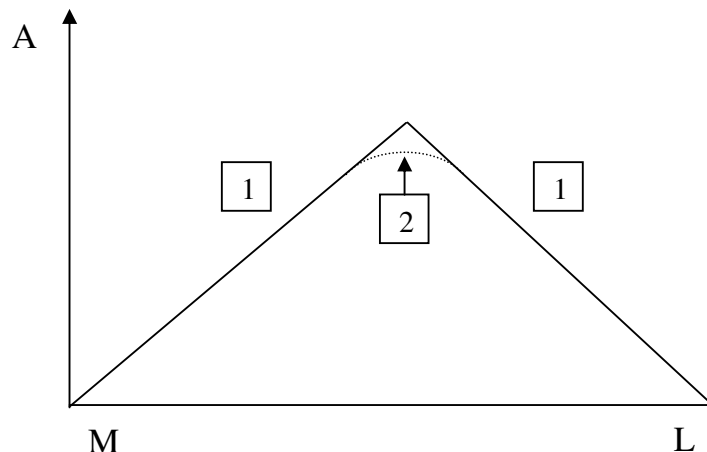
Ilość moli M (jonu centralnego) + ilość moli L (ligandu) = const

Dla małych stężeń jonu centralnego M ilość (stęż) związku kompleksowego jest ograniczona przez ilość jonów M i wzrasta liniowo wraz ze wzrostem ich stężenia. Wyrazem tego jest zwiększona absorpcja promieniowania (większe wartości A).

Podobna sytuacja zachodzi dla małych stężeń ligandu L. ich stężenie determinuje stężenie powstałego w roztworze kompleksu. Również w tym przypadku absorpcja promieniowania rośnie liniowo wraz ze wzrostem stężenia ligandu.

Maksymalną ilość (a tym samym stężenie) związku kompleksowego otrzymuje się dla stosunku stężeń M:A odpowiadających składowi stechiometrycznemu kompleksu.

Graficznym przedstawieniem omawianej metody jest wykres zależności ekstynkcji roztworu związku kompleksowego od stężenia (lub ilości moli) jonu centralnego i ligandu (Rys.4)





Rys. 4.

Wykres ten składa się z dwóch prostych, z których prosta z lewej strony wykresu odpowiada sytuacji, gdzie stężenie jonu centralnego M jest małe i determinuje ono stężenie powstającego kompleksu, prawa strona wykresu odpowiada sytuacji, w której małe jest stężenie ligandu L. Punkt przecięcia się tych dwóch prostych (maksimum wartości E) odpowiada największemu stężeniu utworzonego kompleksu a więc stosunek stężeń (lub ilości) jonów jonu centralnego do ligandu odpowiada składowi stechiometrycznemu kompleksu.

W przypadku kompleksów nietrwałych otrzymujemy zależność $E = f(c_M, c_L)$ nie w postaci dwóch przecinających się linii prostych lecz w postaci krzywej 2 przedstawionej na Rys. 1. Wówczas skład kompleksu określa się przedłużając prostoliniowe części wykresu aż do punktu przecięcia się, a z różnicy pomiędzy maksymalną wartością ekstynkcji otrzymaną z pomiarów i na podstawie metody graficznej można obliczyć stałą trwałości kompleksu. Jednakże kompleks Fe^{+2} z 2,2'-dipirydylem jest kompleksem trwałym w związku z tym otrzymujemy zależność typu 1.

Wyniki pomiarów przedstawiamy w Tabeli 1 oraz przy pomocy wykresu zależności wielkości ekstynkcji od stężenia (lub ilości) moli jonu centralnego M i ligandu. Na podstawie otrzymanych wyników należy podać wzór sumaryczny i strukturalny kompleksu Fe(II) z 2,2'-dipirydylem.

Tabela 1. Przedstawienie wyników dla metody serii izomolowych

nr próbki	1	2	3	4
absorbancja A					
stężenie $[\text{mol}/\text{dm}^3]$ (lub ilość moli) Fe^{+2} w roztworze					
stężenie $[\text{mol}/\text{dm}^3]$ (lub ilość moli) 2,2'-dipirydyłu w roztworze					

2. Metoda nasycenia

W metodzie tej bada się zależność absorbancji roztworu związku kompleksowego od stężenia jednego ze składników przy stałym stężeniu drugiego składnika.

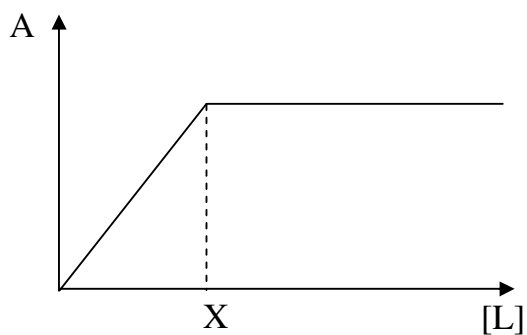
Dlatego też sporządza się serię roztworów, w których zawartość jednego ze składników jest stała (w naszym przypadku Fe(II)) natomiast zmienia się jedynie

stężenie drugiego ze składników - w naszym przypadku ligandu L. Zwiększając w roztworze stężenie ligandu zwiększa się również stężenie powstałego kompleksu, do momentu przereagowania wszystkich zawartych w roztworze jonów centralnych (lub osiągnięcia przez układ stanu równowagi). Wynikiem zwiększania się stężenia powstałego kompleksu jest wprost proporcjonalne zwiększanie się absorbancji roztworu, co uwidacznia się w prostoliniowym charakterze zależności $A = f(c_L)$ (Rys. 5). Po osiągnięciu stanu równowagi (lub po wyczerpaniu się jonów centralnych) dalsze dodawanie ligandu nie zmieni zawartości kompleksu w roztworze – co przejawia się stałą wartością absorbancji (poziomy odcinek na Rys. 5).

Wyniki pomiarów przedstawiamy w postaci Tabeli 2, oraz wykresu zależności wielkości absorbancji od stężenia (lub zawartości) ligandu $A = f(c_L)$. Punkt załamania na wykresie określa skład otrzymanego kompleksu. Na podstawie otrzymanych wyników należy podać sumaryczny i strukturalny skład kompleksu Fe(II) z 2,2'-dipirydylem.

Tabela 2. Sposób przedstawienia wyników dla metody nasycenia

nr próbki	1	2	3	4
ekstynkacja E					
stężenie (lub ilość moli) ligandu w roztworze					



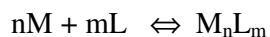
Rys. 5.

3. Metoda nachyleń prostych

W metodzie nachyleń prostych pomiary przeprowadza się w dwóch seriach. W pierwszej z nich stężenie ligandu (2,2'-dipirydyłu) jest stałe i znacznie większe od stężenia jonu centralnego, które zmienia się w każdej próbce.

W drugiej serii sytuacja jest odwrotna - stężenie jonu centralnego (Fe(II)) jest stałe i dużo większe od stężenia ligandu.

Zakładając, że kompleks powstaje według schematu 1:

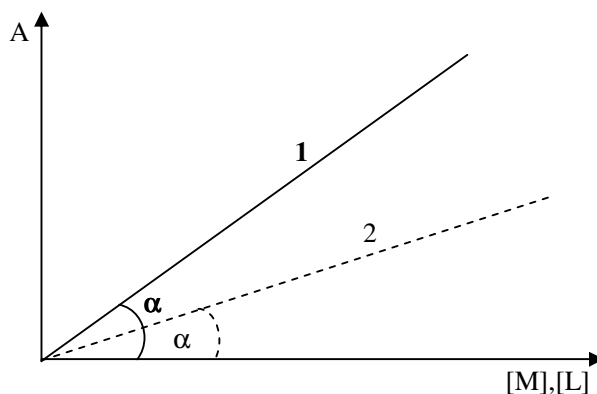


a więc do utworzenia kompleksu potrzeba n jonów centralnych oraz m ligandów.

W I serii stężenie kompleksu w każdej próbce wynosi c_M/n (stężenie ligandu nie wpływa na ilość kompleksu, gdyż związek ten jest w znacznym nadmiarze w roztworze). W tej serii roztworów wielkość absorbancji jest liniową funkcją stężenia jonów centralnych $A = \varepsilon \cdot l/n \cdot c_M$ (Rys. 5) gdzie $\varepsilon \cdot l$ jest współczynnikiem absorpcji charakterystycznym dla danego związku, n współczynnikiem stechiometrycznym w równaniu 1, a c_M stężeniem jonu centralnego.

W II serii stężenie kompleksu w każdej próbce wynosi c_L/m (stężenie jonu centralnego nie wpływa na ilość kompleksu, gdyż związek ten jest w nadmiarze w roztworze). W tej serii roztworów wielkość ekstynkcji jest liniową funkcją stężenia ligandów $A = \varepsilon/m \cdot c_L$ (Rys. 5), gdzie $\varepsilon \cdot l$ jest współczynnikiem absorpcji charakterystycznym dla danego związku, m – współczynnikiem stechiometrycznym w równaniu 1 a c_L stężeniem ligandu.

Wartości n i m można obliczyć ze stosunku współczynników kierunkowych otrzymanych prostych $A = f(c_M)$ i $A = f(c_L)$



Rys. 4.

$\text{tg } \alpha_1 = \varepsilon/n$ i $\text{tg } \alpha_2 = \varepsilon/m$.

$$\frac{\text{tg } \alpha_1}{\text{tg } \alpha_2} = \frac{\varepsilon/n}{\varepsilon/m} = \frac{m}{n} \quad (2)$$

Wartości współczynników kierunkowych prostych znajdujemy z wykresu metodą graficzną.

Wyniki pomiarów przedstawiamy w formie tabeli (Tabela 3) oraz wykresu zależności $A = f(c_L)$ i $A = f(c_M)$.

Tabela 3. Sposób przedstawienia wyników dla metody nachyleń prostych.

nr próbki	1	2	3	4
absorbancja A					
stężenie (lub ilość moli) Fe ⁺² w					

Budowa cząsteczki

roztworze					
-----------	--	--	--	--	--

Na podstawie otrzymanych wyników należy podać sumaryczny i strukturalny skład kompleksu Fe(II) z 2,2'-dipirydylem.