



Ćwiczenie nr 14

ANALIZA ZWIĄZKÓW KOMPLEKSOWYCH

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest określenie składu związku kompleksowego jaki tworzy Fe^{2+} z 2,2'-dipirydylem przy zastosowaniu jednej z 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 obowiązuja:

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 (związki koordynacyjne, związki zespolone) to specyficzna grupa związków złożona z jonu kompleksowego oraz jego przeciwjonu. **Jony kompleksowe** składają się z rdzenia (tzw. **atomu centralnego** lub jonu centralnego) oraz połączonych z nim ligandów. **Rdzeniem** może być atom lub jon o strukturze elektronowej umożliwiającej przyjęcie par elektronowych (akceptor pary elektronów) i wytworzenie wiązania koordynacyjnego. Najczęściej jest to jon metali przejściowych. Należy przy tym zaznaczyć, że o zdolności do tworzenia kompleksów nie decyduje przynależność do danego bloku, czy grupy pierwiastków, ale budowa elektronowa danego atomu lub jonu. Kompleksy mogą tworzyć zarówno metale jak i niemetale. Szczegółowy podział metali ze względu na ich zdolności do tworzenia kompleksów wykracza poza zakres niniejszego opracowania. **Ligandami** nazywa się jony lub cząsteczki elektroobojętne rozmieszczone w określony i uporządkowany sposób w bezpośredniej przestrzeni wokół rdzenia. Ligandy dysponując wolnymi parami elektronów pełnią w związku kompleksowym funkcję donorów par elektronowych względem rdzenia. W wyniku utworzenia związku kompleksowego atom centralny uzyskuje konfigurację elektronową najbliższego gazu szlachetnego (lub zbliżoną). Wypadkowy ładunek jonu kompleksowego jest sumą ładunku jonu centralnego i sumą ładunków związanych z nim ligandów. Liczba jednopozycyjnych ligandów przyłączonych bezpośrednio do jonu centralnego nosi nazwę **liczby koordynacyjnej** (LK). Ligandy bezpośrednio połączone z atomem centralnym tworzą tzw. **wewnętrzną sferę koordynacyjną**, zaś przeciwjony zgromadzone wokół jonu kompleksowego, kompensujące w roztworze jego wypadkowy ładunek, noszą nazwę **zewnętrznej sfery koordynacyjnej**.

Związki kompleksowe mogą występować:

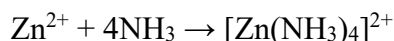
- w fazie stałej – w sieci krystalicznej takiego związku, można wyodrębnić grupę atomów o wiązaniu silniejszym lub innego typu niż pomiędzy tą grupą a pozostałymi atomami lub grupami atomów,
- w roztworze – istnieją grupy atomów, które w wodzie nie dysocjują, np. jeśli do roztworu soli żelaza(II) dodamy jony CN^- to otrzymamy roztwór o barwie żółtej, który nie wykazuje reakcji charakterystycznych ani dla jonów żelaza(II) ani też dla jonów CN^- . 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 koordynowaną cząsteczką lub jonem ujemnym. Wiadomo 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 Zn^{2+} czterech cząsteczek amoniaku NH_3 . Atom Zn ma 30 elektronów, zaś jon Zn^{2+} ma ich 28. Po utworzeniu 4 wiązań koordynacyjnych (donorem 2 elektronów jest każda z cząsteczek NH_3) jon Zn^{2+} w związku kompleksowym zyskuje konfigurację najbliższego (cięższego od niego) gazu szlachetnego $_{36}\text{Kr}$ (36 elektronów)



Jednak nie zawsze jon centralny związku kompleksowego zyskuje konfigurację najbliższego gazu szlachetnego. Przykładem jest kompleks $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, 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 trójdatnich – 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 a piątego i szóstego LK = 8. Nie są to jednak ściśle prawidłowości i mogą od nich występować odstępstwa.

O budowie przestrzennej kompleksu decyduje jego liczba koordynacyjna. Strukturę 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

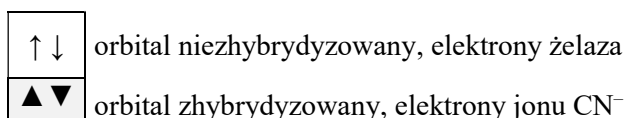
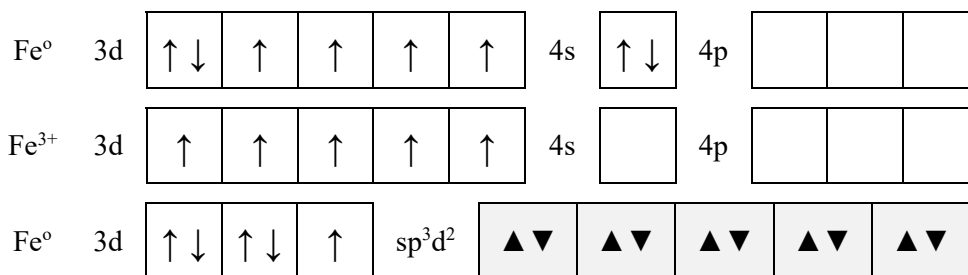


walencyjnej i tworzą one zhybrydyzowane orbitale wiążące. W zależności od ilości elektronów d uzyskujemy różne typy hybrydyzacji. Typ hybrydyzacji determinuje kształt cząsteczki (tabela 1).

Tabela 1. Typ hybrydyzacji a geometryczna struktura kompleksu

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

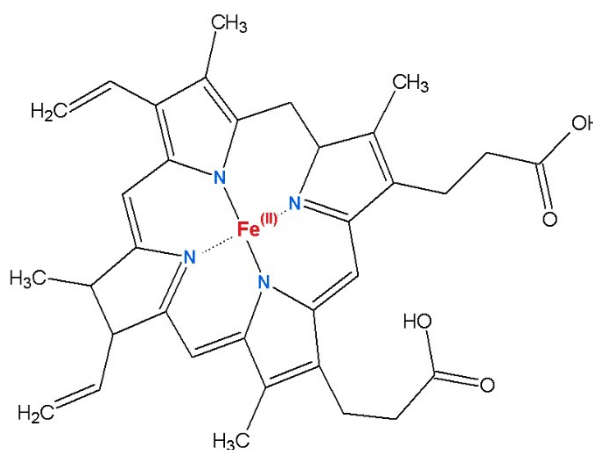
Żelazo ($Z = 26$) ma konfigurację elektronową $1s^2 2s^2p^6 3s^2p^6d^6 4s^2$. Jon Fe^{3+} powstaje poprzez usunięcie elektronów $4s$ i jednego ze sparowanych elektronów $3d$. Pozostaje pięć elektronów walencyjnych na pięciu orbitalach $3d$. Grupują się one na trzech orbitalach $3d$, a pozostałe dwa orbitale 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^{2+} jest otoczony sześcioma jonami CN^- i ma strukturę oktaedru.



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 donorami 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, 2,2'bipirydył, dimetryloglioksym, anion kwasu szczawiowego), które tworzą z metalem trwałe pierścienie. Do najpopularniejszych ligandów trójkleszczowych należy dietylenotriamina, do czterokleszczowych – trietylenotetraamina a do sześciokleszczowych – anion kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA).

Przykładem kompleksu wielokleszczowego jest żelazoporfiryna (hem B) – składnik hemoglobiny (rys. 1).



Rys. 1. Wzór strukturalny hemu B.

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.

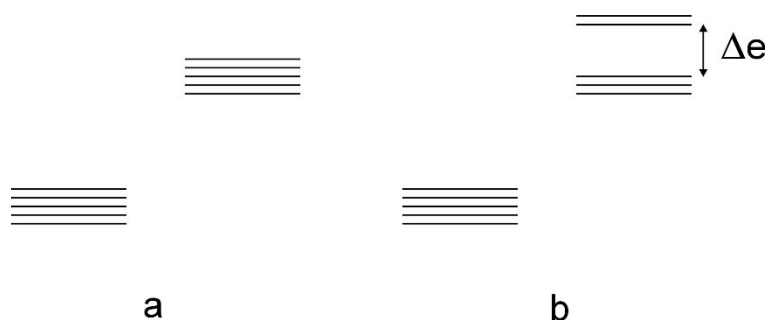
Z uwagi na to, że cząsteczka wody może być donorem par elektronowych, kationy metali przejściowych w roztworach wodnych tworzą tzw. akwakompleksy. W takim kompleksie wewnętrzna strefa koordynacyjna utworzona jest z cząsteczek wody, które mogą być zastąpione silniej wiążącym ligandem. Zastąpienie cząsteczek 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.

Zagadnienie powstawania 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 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 ligandów i tworzone są struktury oktaedryczne i tetraedryczne (tabela 1), pole wytworzone przez ligandy nie jest sferycznie symetryczne i 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). Struktura takich rozszczepionych orbitali zależy od liczby koordynacyjnej, czyli od pola wytworzonego przez ligandy.

W stanie podstawowym jonu, elektronami obsadzone są jedynie 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, to na skutek absorpcji światła o danej długości fali przez związek kompleksowy jest on barwny. 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 przez związki kompleksowe wykorzystuje się do ich oznaczeń ilościowych oraz do badania ich składu.



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.

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 korpuskułą (bardzo małą cząstką materii). Mówimy zatem o korpuskularno-falowym charakterze promieniowania elektromagnetycznego.

Tabela 2. Zjawiska świadczące o dualistycznym charakterze promieniowania elektromagnetycznego.

Zjawiska świadczące o charakterze falowym	Zjawiska świadczące o charakterze korpuskularnym
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 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 częstotliwości:

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

gdzie: λ – długość fali elektromagnetycznej [m], ν – częstotliwość [Hz = 1/s]. Te dwie wielkości charakteryzują falę elektromagnetyczną.

Fala elektromagnetyczna może być również scharakteryzowana przez tzw. liczbę falową (η), czyli liczbę fal przypadających na 1cm, $\eta = 1/\lambda$.

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 (kwantach) energii, czyli kwantach promieniowania elektromagnetycznego (kwantach światła). Taka porcja energii nazywa się fotonem;
- foton ma energię, której wartość możemy powiązać z częstością drgań lub długością fali promieniowania:

$$E = h\nu = \frac{hc_0}{\lambda} \quad (2)$$

gdzie:

E – energia fotonu,

c_0 – prędkość światła w próżni $2,99792 \cdot 10^8$ [m·s⁻¹],

h – stała Plancka $6,626 \cdot 10^{-34}$ [J·s] (stała uniwersalna).

Równanie (2), zwane zależnością Plancka, wiąże ze korpuskularny i falowy charakter promieniowania elektromagnetycznego.

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, interesującą i często stosowaną wielkością jest energia promieniowania 1 mola (tj. $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$) fotonów. Energię 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 wartością 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	Częstotliwość fali	Charakterystyczna długość fali
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	$(4 - 7.5) \cdot 10^{14}$	750 nm – 400 nm
Bliska Podczerwień	$(1 - 4) \cdot 10^{14}$	2.5 μm – 750 nm
Podczerwień	$10^{13} - 10^{14}$	25 μm – 2.5 μm
Mikrofalowe	$3 \cdot 10^{11} - 10^{13}$	1 mm – 25 μm
Fale radiowe	$<3 \cdot 10^{11}$	>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.

Tabela 4. Obszar promieniowania widzialnego.

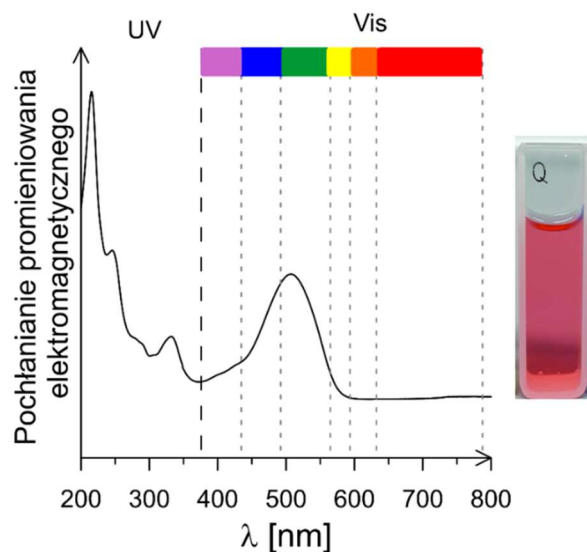
czerwone	niebieskie	fioletowe
14 000 cm^{-1}	21 000 cm^{-1}	50 000 cm^{-1}

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 (tabela 4). Usunięcie z tej mieszaniny którejś z barw na skutek pochłaniania (absorpcji) promieniowania powoduje, że otrzymujemy barwę komplementarną. Pochłanianie promieniowania przez materię nosi nazwę absorpcji promieniowania.



Przykład 1

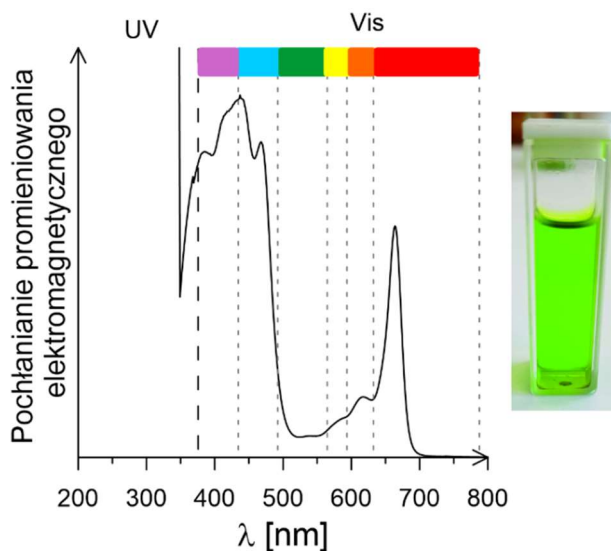
Absorpcja zielonej składowej światła białego przez roztwór powoduje, że obserwowany kolor roztworu jest czerwony (rys 3).



Rys. 3. Absorpcja promieniowania elektromagnetycznego przez wodny roztwór czerwieni koszenilowej (E124). Maksimum pochłaniania przypada na $\lambda = 511$ nm. Roztwór pochłania głównie zieloną składową światła białego, stąd dla obserwatora ma kolor komplementarny, tj. czerwony.

Przykład 2

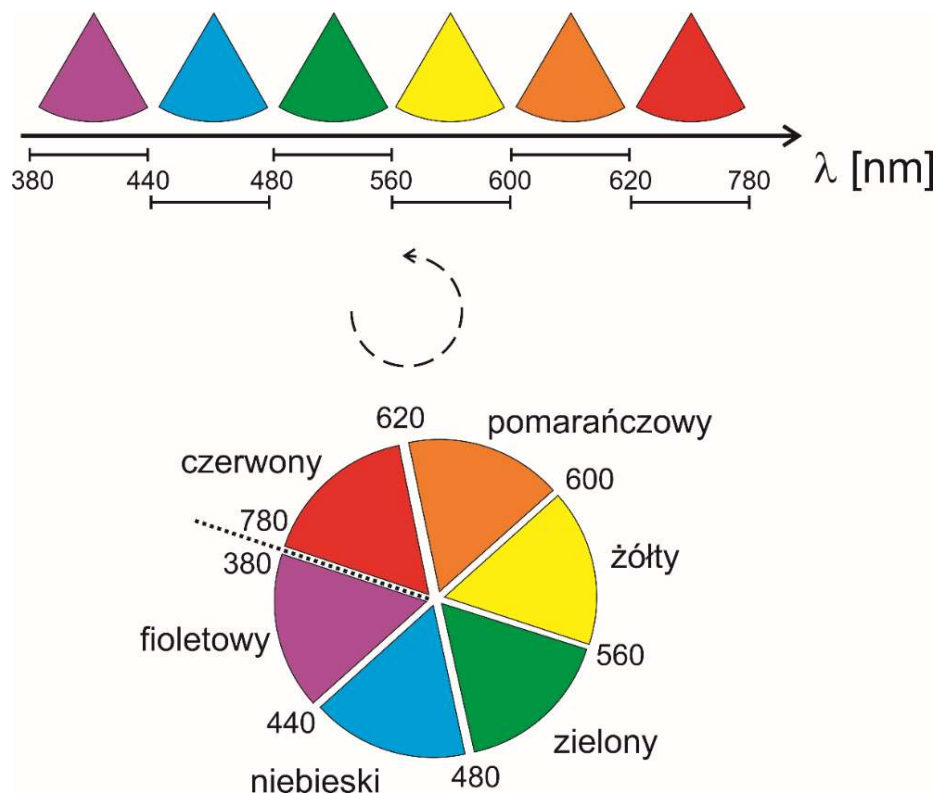
Chlorofil absorbuje w obszarze widzialnym światło czerwone oraz niebieskie, stąd rośliny widzimy jako zielone (rys. 4).



Rys. 4. Absorpcja promieniowania elektromagnetycznego przez etanolowy ekstrakt z liści szpinaku. Ekstrakt ten najintensywniej pochłania fioletową, niebieską i czerwoną składową światła widzialnego, stąd roztwór ma barwę zieloną.



Widzenie barw jest zjawiskiem bardzo złożonym. Wystarczy, bowiem, żeby przedmiot absorbował jeden rodzaj promieniowania, a już jest on postrzegany jako barwny. Jednak możliwym jest absorbowanie różnych rodzajów promieniowania jednocześnie (w granicznym przypadku wszystkie poza tą jedną). Tak więc barwa otaczających nas przedmiotów jest konsekwencją oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego (światła) z materią. Zatem na podstawie obserwowanego koloru przedmiotu lub roztworu można z dużym prawdopodobieństwem za pomocą koła barw (rys. 5) określić światło z jakiego zakresu ów przedmiot będzie absorbował.



Rys. 5. Schemat przedstawiający ideę **koła barw**. Promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu widzialnego jest postrzegane jako kolorowe, zaś jego barwa zależy od długości fali promieniowania (λ). Barwy wzajemnie się dopełniające leżą naprzeciwko siebie.

III.2.2. Prawo Lamberta-Beera

Absorpcja promieniowania elektromagnetycznego jest to zjawisko polegające na pochłanianiu energii fali elektromagnetycznej przez dany układ, przez który promieniowanie przechodzi. Natężenie wiązki promieniowania przechodzącego przez roztwór z substancją zdolną do jej absorpcji ulega zmniejszeniu. Intensywność absorpcji zależy od:

- 1) rodzaju substancji,
- 2) częstotliwości promieniowania (długości fali promieniowania elektromagnetycznego),

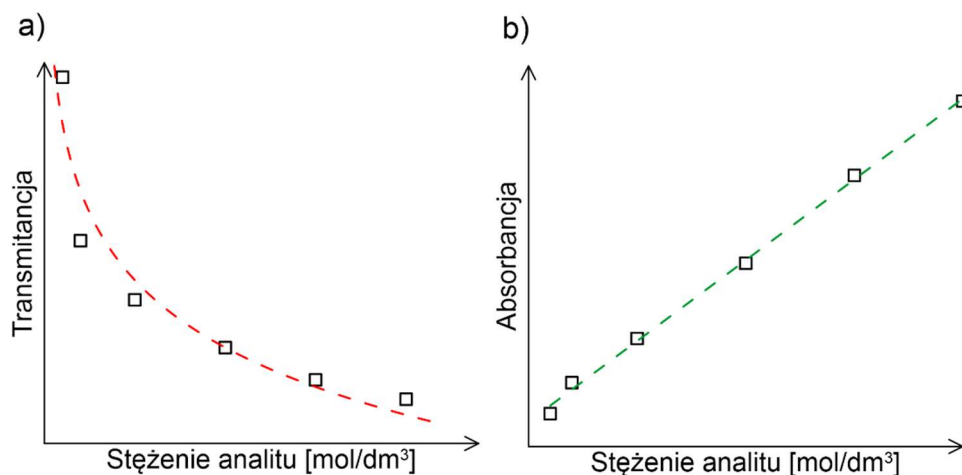


- 3) długości drogi promieniowania w próbce (grubości warstwy absorpcyjnej),
- 4) molowego stężenia substancji w próbce.

Absorbencję promieniowania można wyrazić przy pomocy transmitancji (T) lub absorbancji (A). Należy przy tym podkreślić, że termin absorpcja odnosi się do zjawiska fizycznego, zaś absorbancja jest wielkością fizykochemiczną opisującą to zjawisko w sposób liczbowy. Dawniej absorbancja była również nazywana ekstynkcją (E), ale określenie to obecnie jest stosunkowo rzadko stosowane. Transmitancja jest definiowana jako stosunek natężenia promieniowania przechodzącego przez próbkę (I) do natężenia promieniowania padającego na próbkę (I_0):

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

Transmitancja określona w powyższy sposób jest funkcją, która wraz z rosnącym stężeniem substancji absorbującej maleje eksponencjalnie (rys. 6a).



Rys. 6. Wykres przedstawiający zmiany transmitancji i absorbancji wraz z rosnącym stężeniem analitu (substancji w roztworze wykazującej się absorpcją promieniowania elektromagnetycznego). Czarna kwadraty na obu wykresach przedstawiają te same punkty eksperymentalne.

W związku z tym T jest mało użyteczną wielkością do zastosowań analitycznych, stąd wprowadzono dodatkowo absorbancję (A):

$$A = \log \frac{1}{T} = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} \quad (5)$$

Tak zdefiniowana wielkość fizykochemiczna rośnie liniowo wraz z rosnącym stężeniem substancji absorbującej (rys. 6b). O ile jej wprowadzenie może się wydawać zbędnym zabiegiem, to już praktyczne zastosowanie absorbancji jest intuicyjne



i wygodne. Dokładne powiązanie absorpcji ze stężeniem badanego roztworu było przedmiotem wielu badań i zostało poprzedzone określeniem następujących praw dotyczących absorpcji promieniowania elektromagnetycznego:

1. Prawo Lamberta:

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

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

- 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 próbki (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 to stała proporcjonalności.

Po scałkowaniu równania otrzymujemy:

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

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 częstotliwości. Ze względu na to, że absorbancja jest liniowo zależna od drogi optycznej oraz stężenia molowego absorbującej substancji znajduje ona większe zastosowanie w praktyce niż T .

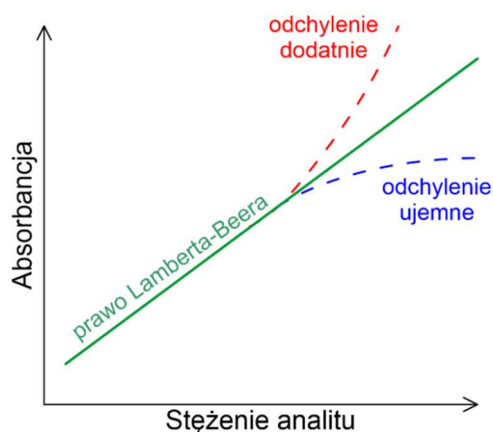
W przypadku, gdy w badanym układzie znajduje się kilka substancji absorbujących promieniowanie o danej długości fali, absorbancja układu jest równa sumie absorbancji poszczególnych składników układu – jest to tzw. **prawo addytywności absorbancji**.

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

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.2.3. Odchylenia od prawa Lamberta-Beera

W praktyce, prawo Lamberta-Beera, które zakłada prostoliniową zależność pomiędzy absorbancją a stężeniem substancji absorbującej w próbce (tzw. analitu) w pewnych określonych przypadkach „nie działa”. Wówczas przebieg krzywej na wykresie $A=f(c)$ przestaje mieć charakter prostoliniowy i ulega zakrzywieniu w stronę wyższych lub niższych wartości absorbancji niż by wynikało to z samego prawa (rys. 7). Sytuację taką nazywa się odchyleniem od prawa Lamberta-Beera.



Rys. 7. Rysunek przedstawiający odchylenia od prawa Lamberta-Beera.



Przyczyn odchyień należy szukać w zastosowanych urządzeniach pomiarowych, ich rozwiązaniach konstrukcyjnych lub we 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,
 - występowanie promieniowania rozproszonego (zjawisko to jest widoczne szczególnie w przyrządach niskiej klasy, 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 odchyień od prawa Lamberta-Beera:
 - fluorescencja składników układu,
 - zmiany stężenia spowodowane oddziaływaniem między sobą absorbujących substancji, tj. asocjacją lub kompleksowaniem,
 - zmiany absorbancji spowodowane przejściem w stan jonowy (dysocjacją) substancji absorbującej,
 - zależność wartości ϵ od polaryzacji promieniowania.

Na zakończenie tego rozdziału pozostała jeszcze jedna istotna uwaga dotycząca spektrofotometrów UV-Vis. Urządzenia te mierzą różnicę w natężeniu wiązki światła wychodzącej ze źródła i przechodzącej przez próbkę, zaś transmitancja lub absorbancja jest wynikiem matematycznego działania na zmierzonych przez przyrząd wielkościach. Niemniej jednak w żargonie laboratoryjnym przyjęło się mówić, że mierzy się absorbancję, albo wykonuje się pomiary absorbancji i nie jest to błędem. Należy stosując te uproszczenia pamiętać, że wielkością fizykochemiczną mierzoną przez spektrofotometr jest natężenie wiązki promieniowania monochromatycznego. Podobnie ludzkie oko jest w stanie rozróżnić natężenie światła przechodzącego lub odbitego od barwnych roztworów. Stąd, jeżeli barwa roztworu jest postrzegana jako bardzo intensywna lub nasycona, można spodziewać się, że wielkość absorbancji dla danej próbki będzie wysoka.



IV. Część doświadczalna

A. Aparatura i odczynniki

1. Aparatura:

- spektrofotometr Cecil 1011,
- kolbki miarowe o poj. 25 cm³ – 20 szt.
- kolby miarowe o poj. 200 cm³ – 2 szt.
- cylinder miarowy 250 cm³
- kolba stożkowa o poj. 200 cm³
- pipety szklane
- zlewki o poj. 100 cm³ – 150 cm³ – 2 szt.
- waga analityczna wraz z naczynkiem wagowym

2. Odczynniki:

- wodny roztwór kwasu siarkowego(IV) o stężeniu 1 mol/dm³,
- roztwór soli Mohra ((NH₄)₂Fe(SO₄) · 6H₂O) o stężeniu Fe²⁺ 0,1 mg/cm³,
- 0,5 % roztwór 2,2'-dipirydyłu (C₅H₄N)₂, d = 1 g/cm³, M = 156,2 g/mol,
- 30 % wodny roztwór octanu amonu CH₃COONH₄,
- siarczan(IV) sodu Na₂SO₃.

B. Przygotowanie roztworów

W ćwiczeniu tym do wyznaczenia składu kompleksu, do wyboru można zastosować jedną z trzech opisanych poniżej metod. Metodę najczęściej wskazuje prowadzący zajęcia. Bez względu na wybraną metodę na początku tego ćwiczenia należy przygotować trzy roztwory:

1. Z roztworu podstawowego soli Mohra (o stężeniu Fe²⁺ 0,1 mg/cm³) sporządzić roztwór roboczy o zawartości kationów żelaza(II) równej 1×10⁻³ mol/dm³ w kolbie miarowej o poj. 200 cm³.
2. Z roztworu podstawowego 2,2'-dipirydyłu (o stężeniu 0,5 %) sporządzić roztwór roboczy o zawartości (C₅H₄N)₂ równej 1×10⁻³ mol/dm³ w kolbie miarowej o poj. 200 cm³.
3. Przygotować w kolbie stożkowej wodny roztwór siarczanu(IV) sodu przez rozpuszczenie około 5 g Na₂SO₃ w 100 cm³ wody.

Z uwagi na dużą ilość roztworów do wykonania, jak również zmieniające się ilości poszczególnych składników roztworów, warto skorzystać z tabeli zamieszczonych na końcu teczki. Ułatwiają one kontrolę nad rodzajem i ilością dodanych składników przy sporządzaniu zadanych roztworów.

Pod koniec przygotowywania serii roztworów należy włączyć spektrofotometr!



B. 1. Metoda serii izomolowych

- do 20 kolbek miarowych o pojemności 25 cm³ odpipetować kolejno 0,5; 1; 1,5; (...); 9; 9,5 i 10 cm³ soli Mohra o stężeniu jonów Fe²⁺ równym 1×10⁻³ mol/dm³ (kolejne objętości różnią się od siebie o 0,5 cm³),
- w celu zredukowania domieszek Fe³⁺ do każdej z kolbek dodać po 2 cm³ przygotowanego roztworu siarczanu(IV) sodu oraz po 2 cm³ roztworu kwasu siarkowego(VI),
- do przygotowanych roztworów odmierzyć kolejno 10; 9,5; 9; (...); 1 i 0,5 cm³ roztworu 2,2'-dipirydylu o stężeniu 10⁻³ mol/dm³ tak, aby w każdej z 20 kolbek sumaryczna liczba moli soli Mohra i 2,2'-dipirydylu była taka sama,
- uzupełnić kolbki do kreski 30 % roztworem octanu amonu.

B. 2. Metoda nasycenia

- do 16 kolejnych kolbek o pojemności 25 cm³ odpipetować po 4 cm³ roztworu soli Mohra ($C_{Fe^{2+}} = 10^{-3} \frac{mol}{dm^3}$),
- w celu zredukowania domieszek Fe³⁺ do każdej z kolbek dodać po 1 cm³ przygotowanego roztworu siarczanu(IV) sodu oraz po 1 cm³ roztworu kwasu siarkowego(VI),
- do tak przygotowanych roztworów odmierzyć kolejno 3; 4; 5; (...); 18 cm³ (z krokiem 1 cm³) roztworu 2,2'-dipirydylu o stężeniu 10⁻³ mol/dm³,
- uzupełnić roztwory do kreski 30 % roztworem octanu amonu.

B. 3. Metoda nachyleń prostych

I seria

- do 10 kolejnych kolbek miarowych o pojemności 25 cm³ dodać: 1; 1,5; ... (z krokiem 0,5 cm³)...; 4,5; 5 cm³ roztworu soli Mohra ($C_{Fe^{2+}} = 10^{-3} \frac{mol}{dm^3}$),
- w celu zredukowania domieszek Fe³⁺ do każdej z kolbek dodać po 2 cm³ przygotowanego roztworu Na₂SO₄ oraz po 2 cm³ roztworu H₂SO₄,
- do każdej kolbki odpipetować po 5 cm³ wyjściowego roztworu 2,2'-dipirydylu (o stężeniu 0,5 %),
- uzupełnić kolbki do kreski 30 % roztworem octanu amonu.

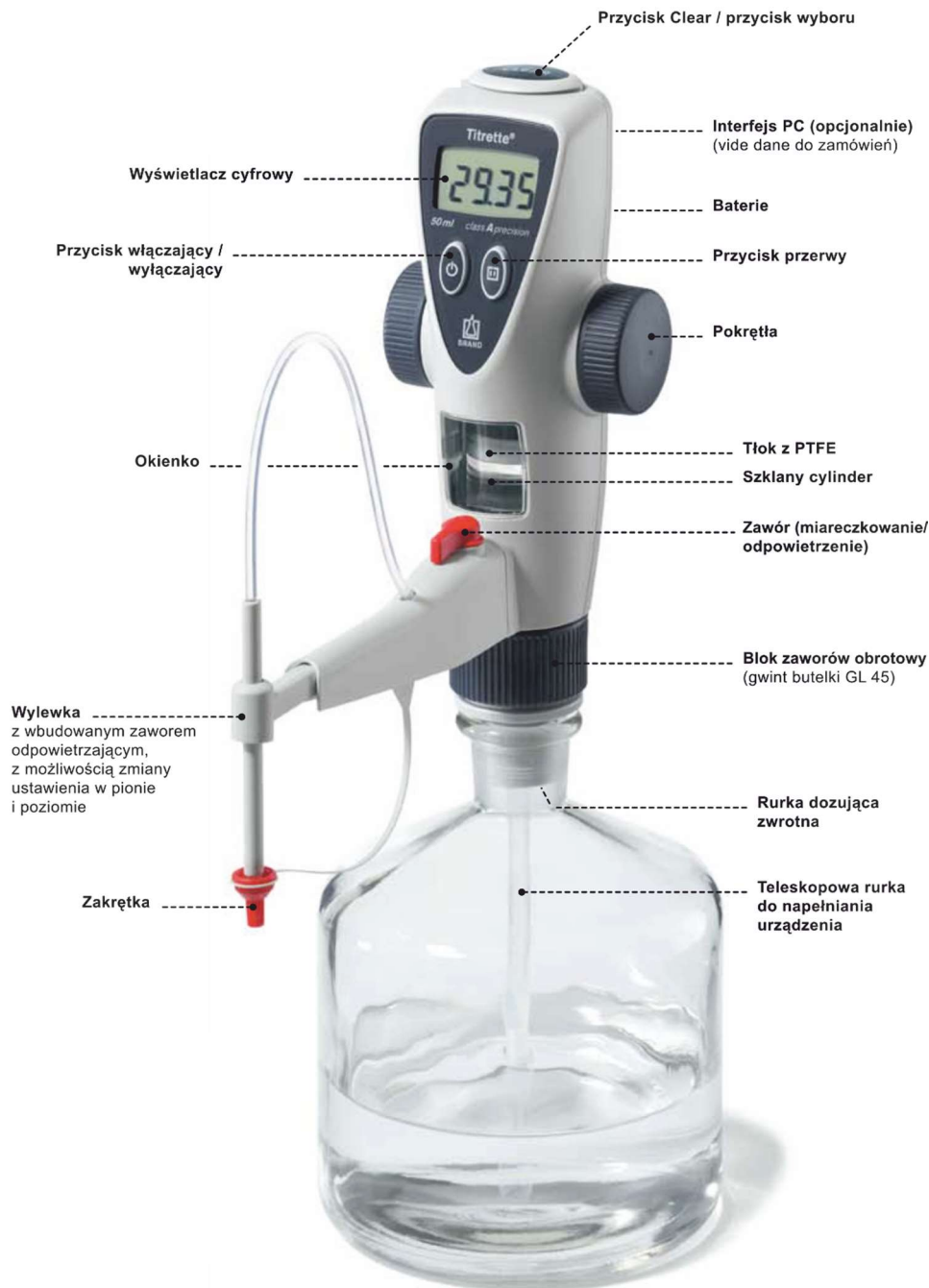
II seria

- do 10 kolbek miarowych o pojemności 25 cm³ odpipetować po 5 cm³ wyjściowego roztworu soli Mohra (o zawartości Fe²⁺ 0,1 mg/cm³),
- w celu zredukowania domieszek Fe³⁺ do każdej z kolbek dodać po 2 cm³ przygotowanego roztworu Na₂SO₄ oraz po 2 cm³ roztworu H₂SO₄,
- dodać do kolejnych kolbek 1; 1,5; ... (z krokiem 0,5 cm³) ...; 4,5; 5 cm³ roztworu 2,2'-dipirydylu ($C_{2,2'-dipirydyl} = 10^{-3} \frac{mol}{dm^3}$),
- uzupełnić kolbki do kreski 30 % roztworem octanu amonu.



B. 4. Obsługa biurety cyfrowej

Bez względu na wybraną metodę wyznaczania składu kompleksu, roztwór 2,2'-dipirydyli do kolejnych kolbek należy dodawać za pomocą biurety cyfrowej zamontowanej na butelce.





Rys. 8. Zdjęcie poglądowe przedstawiające biuretę cyfrową wraz z jej poszczególnymi elementami [broшуra reklamowa Titrette® precyzja z klasą firmy Brand; laborsystem.pl].

1. Włączyć biuretę cyfrową naciskając jednokrotnie **przycisk włączający / wyłączający**.

2. **Przed rozpoczęciem pracy z biuretą cyfrową należy odkręcić czerwoną zakrętkę umieszczoną na końcówce wylewki!**



2. Sprawdzić położenie czerwonego zaworu na wylewce. Prace z biuretą cyfrową można prowadzić o ile zawór jest ustawiony równoległe do wylewki (patrz zdjęcie obok).



3. Kręcąc w kierunku „od siebie” pokrętkę z prawej strony napełnić biuretę (biureta przesuwana się do góry).

Używając pokrętki należy robić to z wyczuciem. Jeżeli pokrętło stawia opór nie wolno, kręcić nim „na siłę”.

4. Jeżeli w trakcie napełniania biurety na wyświetlaczu pojawią się cyfry, to należy wyzerować biuretę naciskając **Przycisk clear/przycisk wyboru**.



6. Odmierzać kolejne próbki cieczy kręcąc czarnym pokrętkę z prawej strony w kierunku „do siebie”.

7. W trakcie przekręcania pokrętki na ekranie wyświetla się objętość cieczy wyrażona w cm^3 .

8. Po zakończeniu odmierzenia roztworu, a przed sporządzaniem kolejnej próbki należy nacisnąć **Przycisk clear / przycisk wyboru** w celu „wyzerowania biurety”.



(titrated volume, e.g., 28.76 ml)

9. Po zakończonej pracy napełnić biuretę roztworem z butelki.

10. Wyłączyć biuretę cyfrową naciskając jednokrotnie **przycisk włączający / wyłączający**.

11. **Zakręcić czerwoną zakrętkę na końcówce wylewki.**



B. 5. Obsługa analogowego dozownika butelkowego

Niezależnie od wybranej metody wyznaczania składu kompleksu, roztwór kwasu siarkowego należy dodawać do kolejnych kolbek za pomocą analogowego dozownika zamontowanego na butelce (rys. 9).



Rys. 9 Zdjęcie poglądowe przedstawiające analogowy dozownik butelkowy [https://www.medipment.pl/produkt/brand-dispensette-analog-s-89991].

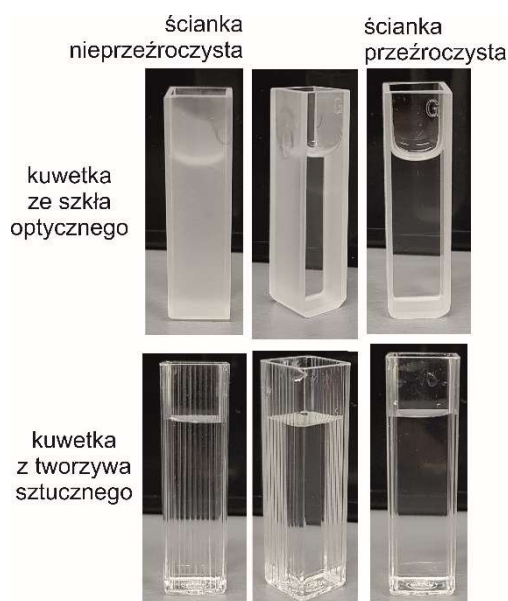
1. **Przed rozpoczęciem pracy z dozownikiem należy odkręcić czerwoną zakrętkę umieszczoną na końcówce wylewki!**
2. Sprawdzić położenie zaworu odpowietrzania na wylewce. Prace z dozownikiem można prowadzić tylko wtedy, gdy zawór jest ustawiony równoległe do wylewki.
3. Sprawdzić czy położenie suwaka analogowego odpowiada objętości podanej w opisie metody. Jeżeli nie, to należy delikatnie poluzować pokrętko suwaka analogowego poprzez przekręcenie uchwytu suwaka przeciwnie do ruchu wskazówek zegara o 1/4 lub 1/2 pełnego obrotu. Przesunąć suwak „w górę lub w dół” tak by wskaźnik na suwaku odpowiadał żądanej objętości. Przykręcić z wyczuciem pokrętko suwaka analogowego, tak by suwak nie opadał.
4. Chwycić za teleskopowy tłok i unieść go z wyczuciem do wyczucia wyraźnego oporu (nie wolno ciągnąć tłoka „na siłę”). W tym momencie ciecz została zassana z butelki do cylindra tłoka.
5. Podstawić kolbkę pod końcówkę wylewki i opuścić do końca tłok teleskopowy. Odpowiednia ilość cieczy zostanie wypuszczona przez wylewkę.
6. Po zakończeniu pracy z dozownikiem należy zakręcić czerwoną zakrętkę na końcówce wylewki!



C. Pomiary absorbancji

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

- 1) nastawić żadaną długość fali dla metody:
 - a) serii izomolowych oraz metody nasycenia $\lambda = 522 \text{ nm}$;
 - b) nachyleń prostych $\lambda = 500 \text{ nm}$ lub 580 nm ,
- 2) wyzerować przyrząd:
 - a) kilkakrotnie przemyć wodą destylowaną kuwetkę pomiarową
 - b) napełnić kuwetkę pomiarową wodą destylowaną (do około $\frac{3}{4}$ wysokości kuwetki, $\approx 3 \text{ ml}$).
 - c) osuszyć ręcznikiem papierowym z zewnątrz kuwetkę.
 - d) włożyć kuwetkę z cieczą wzorcową (H_2O) w bieg wiązki światła (wstawić kuwetkę w uchwyt spektrofotometru).
Wstawiając kuwetkę zwróć uwagę, czy kuwetka jest ustawiona przezroczystymi ściankami w drodze optycznej wiązki światła!!!
 (Kuwetki do pomiarów spektrofotometrycznych mają dwie ścianki przezroczyste i dwie nieprzezroczyste, służące do ich chwytania).
 - e) ustawić $A = 0$ dla cieczy wzorcowej (wody),
 - f) wyjąć kuwetkę i wylać wodę do zlewu.
- 3) wykonać pomiar absorbancji promieniowania elektromagnetycznego dla wszystkich sporządzonych roztworów, zaczynając od kolbki nr 1 z każdego zestawu:
 - a) tę samą kuwetkę co przy „wyzerowaniu przyrządu” przepłukać trzykrotnie badanym roztworem,
 - b) napełnić kuwetkę pomiarową badanym roztworem (do około $\frac{3}{4}$ wysokości kuwetki, $\approx 3 \text{ ml}$).
 - c) osuszyć kuwetkę z zewnątrz ręcznikiem papierowym lub bibułą.
 - d) włożyć kuwetkę z badanym roztworem w bieg wiązki światła
 - e) odczytać i zapisać z wyświetlacza wartość absorbancji.
 - f) opróżnić kuwetkę i powtórzyć czynności z punktów od 3a) do 3f) dla kolejnych roztworów.



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

D.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 (stężenie) 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, kiedy to stężenie ligandu 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:L odpowiadającego składowi stechiometrycznemu kompleksu.

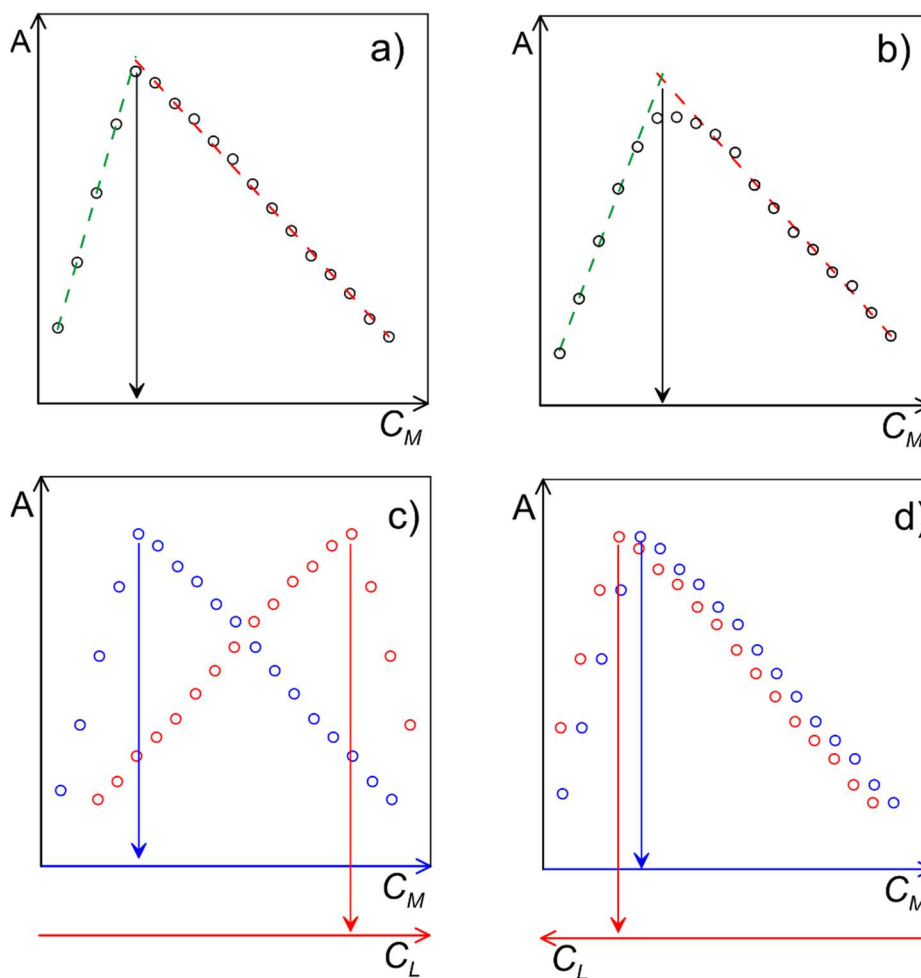
Graficznym przedstawieniem omawianej metody jest wykres zależności absorbancji roztworu związku kompleksowego od stężenia (lub ilości moli) jonu centralnego i ligandu (rys. 9.).

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 A) odpowiada największemu stężeniu utworzonego



kompleksu, a więc stosunek stężeń (lub liczby) jonu centralnego do ligandu odpowiada składowi stechiometrycznemu kompleksu.

W przypadku kompleksów nietrwałych otrzymujemy zależność $A = f(C_M)$ (lub $A = f(C_L)$) nie w postaci dwóch przecinających się linii prostych lecz w postaci krzywej przedstawionej na rysunku 9b. Wówczas skład kompleksu określa się przedłużając prostoliniowe części wykresu aż do punktu przycięcia się. Z różnicy pomiędzy maksymalną wartością absorbancji otrzymaną z pomiarów i na podstawie metody graficznej można obliczyć stałą trwałości kompleksu. Kompleks Fe^{2+} z 2,2'-dipirydylem jest kompleksem trwałym w związku z tym otrzymujemy zależność jak na rysunku 9a.



Rys. 9. Graficzne przedstawienie zmian absorbancji (A) wraz ze stężeniem jonu centralnego (C_M) lub ligandu (C_L) dla kompleksu Fe^{2+} z 2,2'-dipirydylem (a, c, d). Rysunek b przedstawia przykład zmian funkcji $A=f(C_M)$ dla nietrwałego kompleksu. Na wszystkich wykresach okręgi przedstawiają przykładowe punkty eksperymentalne. Czerwone okręgi są przypisane do czerwonej osi X, zaś niebieskie do niebieskiej osi X. Pionowe strzałki wskazują właściwy sposób odczytu danych.



Wyniki pomiarów przedstawiamy w tabeli 5 oraz przy pomocy wykresu zależności wielkości absorbancji od stężenia (lub liczby) moli jonu centralnego M i ligandu L. Na podstawie otrzymanych wyników należy podać wzór sumaryczny i strukturalny kompleksu Fe^{2+} z 2,2'-dipirydylem.

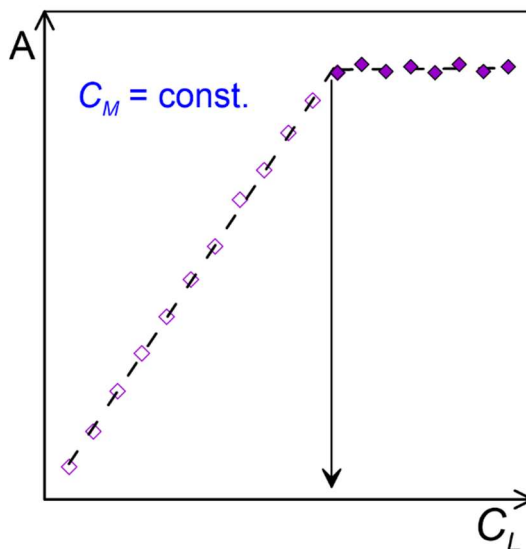
Tabela 5. Przedstawienie wyników dla metody serii izomolowych. A – absorbancja, $C_{Fe^{2+}}$ - stężenie jonów żelaza(II) w badanym roztworze, $n_{Fe^{2+}}$ - liczba moli jonów żelaza(II) w badanym roztworze, $C_{(C_5H_4N)_2}$ – stężenie 2,2'-dipirydydu w badanym roztworze, $n_{(C_5H_4N)_2}$ - liczba moli 2,2'-dipirydydu w badanym roztworze.

Nr kolbki	A	$C_{Fe^{2+}} \left[\frac{mol}{dm^3} \right]$ (lub $n_{Fe^{2+}} [mol]$)	$C_{(C_5H_4N)_2} \left[\frac{mol}{dm^3} \right]$ (lub $n_{(C_5H_4N)_2} [mol]$)
1.			
(...)			

D.2. Metoda nasycenia

W metodzie tej bada się zależność absorbancji roztworu związku kompleksowego od stężenia jednego ze składników przy stałym stężeniu drugiego z nich. Przygotowuje się serię roztworów, w których zawartość jednego ze składników jest stała (w naszym przypadku Fe^{2+}) zaś stężenie drugiego ze składników jest zmienne, 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 absorbancji roztworu, co uwidacznia się w prostoliniowej części zależności $A = f(c_L)$ (rysunek 10). Po osiągnięciu stanu równowagi (lub po wyczerpaniu się jonów centralnych) dalsze dodawanie ligandu nie zmienia zawartości kompleksu w roztworze, co przejawia się stałą wartością absorbancji (poziomy odcinek na rysunku 10).





Rys. 10. Metoda nasycenia. Fioletowe romby przedstawiają przykładowe punkty eksperymentalne. Czarna strzałka pokazuje w jaki sposób odczytać stężenie ligandu w kompleksie.

Wyniki pomiarów przedstawiamy w postaci tabeli 6, 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^{2+} z 2,2'-dipirydylem.

Tabela 6. Przedstawienie wyników dla metody nasycenia. A – absorbancja, $C_{(C_5H_4N)_2}$ – stężenie 2,2'-dipirydyłu w badanym roztworze, $n_{(C_5H_4N)_2}$ - liczba moli 2,2'-dipirydyłu w badanym roztworze.

Nr kolbki	A	$C_{(C_5H_4N)_2} \left[\frac{mol}{dm^3} \right]$ (lub $n_{(C_5H_4N)_2} [mol]$)
1.		
(...)		

D.3. Metoda nachyleń prostych

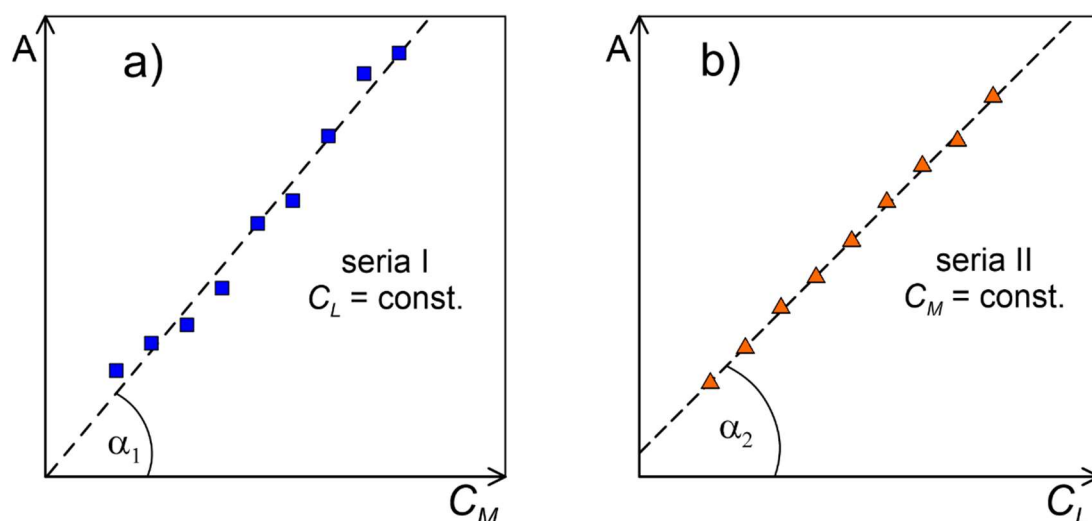
W metodzie nachyleń prostych pomiary przeprowadza się w dwóch seriach. W pierwszej z nich stężenie ligandu (2,2'-dipirydyłu) jest stałe i znacznie większe od stężenia jonu centralnego, które zmienia się w każdej próbce. W drugiej serii sytuacja jest odwrotna - stężenie jonu centralnego (Fe^{2+}) jest stałe i dużo większe od stężenia ligandu. Zakładając, że kompleks powstaje według schematu (9) 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 $A = (\varepsilon/n) c_M$ (rysunek 11) gdzie ε jest współczynnikiem absorpcji charakterystycznym dla danego związku, n współczynnikiem stechiometrycznym w równaniu 9 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 $A = (\varepsilon/m) c_L$ (rysunek 10), gdzie ε jest współczynnikiem absorpcji charakterystycznym dla danego związku, m współczynnikiem stechiometrycznym w równaniu 9 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. 11. Metoda nachylenia prostych, niebieskie kwadraty i pomarańczowe trójkąty reprezentują przykładowe punkty eksperymentalne. Przerywana linią na obu wykresach zaznaczono linię trendu.

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

$$\frac{\text{tg } \alpha_1}{\text{tg } \alpha_2} = \frac{\varepsilon/n}{\varepsilon/m} = \frac{m}{n} \quad (10)$$

Wartości współczynników kierunkowych prostych znajdujemy z wykresu przedstawionego na rysunku 11 metodą graficzną.



Wyniki pomiarów przedstawiamy w formie tabeli **dla każdej z serii** (tabela 7) oraz wykresu zależności $A = f(c_L)$ i $A = f(c_M)$.

Tabela 7. Przedstawienie wyników dla metody nachyleń prostych. A – absorbancja, $C_{Fe^{2+}}$ - stężenie jonów żelaza(II) w badanym roztworze, $n_{Fe^{2+}}$ - liczba moli jonów żelaza(II) w badanym roztworze

Nr kolbki	A	$C_{Fe^{2+}} \left[\frac{mol}{dm^3} \right]$ (lub $n_{Fe^{2+}} [mol]$)
1.		
(...)		

Na podstawie otrzymanych wyników należy podać sumaryczny i strukturalny skład kompleksu Fe^{2+} z 2,2'-dipirydylem.



Wykonanie roztworów do metody serii izomolowych (Ćw. 14)

Nr kolbki	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Roztwór	Objętość roztworu [cm ³]																			
soli Mohra, $C_{Fe^{2+}} = 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$	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	10,0
Na ₂ SO ₃ $C_{Na_2SO_3} \cong 4,8 \%$	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
H ₂ SO ₄ $C_{H_2SO_4} = 1 \text{ mol/dm}^3$	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
2,2'-dipirydyłu, $C_{(C_5H_4N)_2} = 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$	10,0	9,5	9,0	8,5	8,0	7,5	7,0	6,5	6,0	5,5	5,0	4,5	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5
CH ₃ COONH ₄ $C_{CH_3COONH_4} \cong 30 \%$	uzupełnić „do kreski“																			



Wykonanie roztworów do metody nasycenia (Ćw. 14)

Nr kolbki	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Roztwór	Objętość roztworu [cm ³]															
soli Mohra $C_{Fe^{2+}} = 10^{-3} mol/dm^3$	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Na ₂ SO ₃ $C_{Na_2SO_3} \cong 4,8 \%$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
H ₂ SO ₄ $C_{H_2SO_4} = 1 mol/dm^3$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2,2'-dipirydylu, $C_{(C_5H_4N)_2} = 10^{-3} mol/dm^3$	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
CH ₃ COONH ₄ $C_{CH_3COONH_4} \cong 30 \%$	uzupełnić „do kreski“															

Wykonanie roztworów do metody nachylenia prostych (Ćw. 14)

Nr kolbki, SERIA I	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Roztwór	Objętość roztworu [cm ³]									
soli Mohra $C_{Fe^{2+}} = 0,1 \text{ mg/cm}^3$	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5
Na ₂ SO ₃ $C_{Na_2SO_3} \cong 4,8 \%$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
H ₂ SO ₄ $C_{H_2SO_4} = 1 \text{ mol/dm}^3$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2,2'-dipirydylu $C_{(C_5H_4N)_2} = 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
CH ₃ COONH ₄ $C_{CH_3COONH_4} \cong 30 \%$	uzupełnić „do kreski“									

Nr kolbki, SERIA II	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Roztwór	Objętość roztworu [cm ³]									
soli Mohra $C_{Fe^{2+}} = 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Na ₂ SO ₃ $C_{Na_2SO_3} \cong 4,8 \%$	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
H ₂ SO ₄ $C_{H_2SO_4} = 1 \text{ mol/dm}^3$	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
2,2'-dipirydylu $C_{(C_5H_4N)_2} = 0,5 \%$	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5
CH ₃ COONH ₄ $C_{CH_3COONH_4} \cong 30 \%$	uzupełnić „do kreski“									

