

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. П. КОМАРЬ

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ
НЕСТОЙКОСТИ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 20 III 1950)

Рациональное использование окрашенных соединений в аналитической химии возможно лишь в том случае, если известны: состав комплекса и уравнение его образования, константа равновесия и ее температурный коэффициент, кривая поглощения комплекса и свойства применяемого реактива.

Используя приемы, разработанные Жобом ⁽¹⁾, удалось показать, что метод И. И. Остромысленского ⁽²⁾ — Жоба ⁽¹⁾ позволяет в общем случае определить лишь стехиометрические коэффициенты уравнения образования окрашенного соединения, а не индексы, стоящие в его формуле. Таким образом, исследование по этому методу дает лишь возможность написать один или несколько вариантов уравнения реакции. Окончательный выбор варианта уравнения, а значит и формулы соединения осуществляется в процессе определения константы равновесия.

Изучена возможность определения константы равновесия K и коэффициента молярного погашения продукта реакции ϵ_x для реакции, выражаемой уравнением:



если $C_{B^{m+}} = C_i$, $C_{HA} = qC_b$, $[BA_q^{m-q}] = x_b$, $[B^{m+}] = C_i - x_b$, $[HA] = q(C_i - x_i)$, $[H^+] = h$, а i — номер опыта.

При этом разобраны следующие частные случаи:

$$а) \epsilon_B = \epsilon_{HA} = \epsilon_{H^+} = 0 \quad \text{и} \quad \epsilon_{BA_q^{m-q}} = \epsilon_x;$$

$$б) \epsilon_B = \epsilon_{H^+} = 0, \quad \epsilon_{HA} = \epsilon \quad \text{и} \quad \epsilon_{BA_q^{m-q}} = \epsilon_x.$$

Общий подход к решению задачи ясен из приведенного далее разбора варианта а). В этом случае по закону действия масс для опыта номер i :

$$x_i h^q = q^q (C_i - x_i)^{q+1} = K. \quad (2)$$

По закону Бера, если отнести его к равновесной концентрации:

$$D_i = \epsilon_x l x_i. \quad (3)$$

Подставляя x_i из (3) в (2), получаем:

$$\frac{D_i}{\epsilon_x l} = \frac{q^q K}{h^q} \left(\frac{C_i \epsilon_x l - D_i}{\epsilon_x l} \right)^{q+1}. \quad (4)$$

В уравнении (4) два неизвестных: искомый коэффициент молярного погашения ϵ_x и константа равновесия K . Но если все измерения производятся при постоянной температуре t и одной и той же длине волны λ , то ϵ_x и K остаются неизменными во всех опытах. Очевидно, что для любого другого опыта, скажем, для опыта за номером k , получится уравнение, аналогичное уравнению (4) и содержащее те же самые неизвестные постоянные ϵ_x и K , величина которых от номера опыта не зависит.

Путем почленного деления можно исключить из каждой пары таких уравнений K , тогда

$$\epsilon_x = \frac{1}{l} \frac{D_i - BD_k}{C_i - BC_k}, \quad \text{где } B = \left(\frac{D_i}{D_k} \right)^{\frac{1}{q+1}}. \quad (5)$$

Для случая б)

$$D_i = q(C_i - x_i)\epsilon l + \epsilon_x l x_i \quad (6)$$

причем ϵ определяется заранее. Применяя тот же прием, находим, что ϵ_x выражается той же формулой (5), но в этом случае

$$B = \left(\frac{D_i - q\epsilon l C_i}{D_k - q\epsilon l C_k} \right)^{\frac{1}{q+1}}. \quad (7)$$

Если спектрофотометрические измерения производятся на приборе путем определения длины слоя l_ϕ обеспечивающей получение постоянной оптической плотности D , то для случая б) в опыте номер i

$$D = q(C_i - x_i)\epsilon l_i + \epsilon_x l_i x_i \quad (8)$$

Дальнейшие пересчеты проводятся так, как это было уже написано, и в результате оказывается, что

$$\epsilon_x = \frac{D}{C_i l_i} \frac{1 - Q}{1 - Q \frac{C_k l_k}{C_i l_i}}, \quad \text{где } Q = \left(\frac{D - q\epsilon C_i l_i}{D - q\epsilon C_k l_k} \right)^{\frac{1}{q+1}} \left(\frac{l_i}{l_k} \right)^{\frac{q}{q+1}}. \quad (9)$$

Специальные выкладки показали, что те же приемы определения ϵ_x вполне применимы и в случае реакций, изображаемых гораздо более сложными уравнениями, например, в случае процессов, сопровождающихся окислением или восстановлением. Если при этом не удастся найти выражение для ϵ_x в радикалах, то остается путь последовательного приближения, который всегда приводит к цели.

Задача резко усложняется, когда ион B^{m+} образует с реактивом R не одно, а два соединения:



Если в опыте номер i $C_{B^{m+}} = C_i$ и $C_R = nC_\phi$, то полное завершение обоих процессов невозможно. Если $[BR_n^{m+}] = x_\phi$, $[BR_{n+q}^{m+}] = y_\phi$, то $[B^{m+}] = C_i - x_i - y_i$ и $[R] = nC_i - nx_i - (n+q)y_i$.

Применяя закон действия масс к уравнениям (10) и (11), возводя первое из полученных таким образом равенств в степень q , а второе в степень n и производя деление, находим:

$$(C_i - x_i - y_i)^q = \frac{K_1^q}{K_2^n} \frac{x_i^{n+q}}{y_i^n}. \quad (12)$$

Допустим теперь, что можно выбрать две длины волны λ_1 и λ_2 так, что λ_1 поглощается только соединением BR_n^{m+} , а λ_2 — только соединением BR_{n+q}^{m+} . Если соответствующие коэффициенты молярного погашения ε_x и ε_y , то

$$D_i = \varepsilon_x l x_i \text{ и } d_i = \varepsilon_y l y_i, \quad (13)$$

где D_i и d_i — оптические плотности, измеренные в опыте номер i при λ_1 и λ_2 .

После подстановки значений x_i и y_i из (13) в (12) получаем:

$$\left(\frac{C_i l \varepsilon_x \varepsilon_y - D_i \varepsilon_y - d_i \varepsilon_x}{l \varepsilon_x \varepsilon_y} \right)^q = \frac{K_1^q}{K_2^n} \frac{1}{l^q} \frac{\varepsilon_y^n}{\varepsilon_x^{n+q}} \frac{D_i^{n+q}}{d_i^n}. \quad (14)$$

При постоянных l , λ_1 и λ_2 значения l , ε_x , ε_y , K_1 и K_2 одинаковы во всех опытах. Очевидно, что при делении (14) на аналогичное уравнение, полученное для опыта номер k , последующем извлечении корня степени q и обычных преобразованиях можно получить выражение:

$$(d_i - Q_{ik} d_k) \varepsilon_x + (D_i - Q_{ik} D_k) \varepsilon_y = (C_i - Q_{ik} C_k) l \varepsilon_x \varepsilon_y, \quad (15)$$

где $Q_{ik} = \left(\frac{D_i}{D_k} \right)^{\frac{n+q}{q}} \left(\frac{d_k}{d_i} \right)^{\frac{n}{q}}$.

Если разделить (15) на $\varepsilon_x \varepsilon_y$ и сделать подстановку $1/\varepsilon_x = z$ и $1/\varepsilon_y = t$, то получится уравнение, линейное относительно z и t :

$$(d_i - Q_{ik} d_k) t + (D_i - Q_{ik} D_k) z = (C_i - Q_{ik} C_k) l. \quad (16)$$

Второе аналогичное уравнение, полученное для опытов, скажем, за номерами m и n при тех же условиях, позволяет найти z и t , а затем ε_x и ε_y .

Зная значения ε_x (и ε_y), всегда можно вычислить равновесные концентрации компонентов реакции для всех опытов, а затем и искомую константу равновесия.

Те же приемы можно использовать для отыскания K и коэффициентов молярного погашения различных форм реактива, если он ведет себя как индикатор.

Например, если реактив представляет собой кислоту, диссоциирующую по уравнению $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$, и измерения оптической плотности производятся при длине волны, которую поглощают только анионы, то

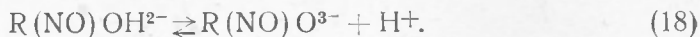
$$K = \frac{D_i h_i - D_k h_k}{D_k - D_i}, \quad \varepsilon_A = \frac{1}{lC} \frac{D_i D_k (h_i - h_k)}{D_i h_i - D_k h_k}, \quad (17)$$

где h_i и h_k — концентрации ионов H^+ в опытах за номерами i и k , C — начальная концентрация, а D_i и D_k — соответствующие оптические плотности.

В качестве примера использования этого метода приводятся результаты исследования комплекса, образуемого ионом Co с нитрозо- P -солью, т. е. 1, 2, 3, 6-нитрозо-нафтолдисульфонатом натрия*.

* Работа выполнена совместно с В. Н. Толмачевым.

Было установлено, что раствор нитрозо-*P*-соли $\text{Na}_2\{\text{R}(\text{NO})\text{OH}\}$ содержит анионы 1, 2, 3, 6-нитрознафталдисульфокислоты, которые в свою очередь диссоциируют по уравнению:



Были определены коэффициенты молярного погашения аниона и K диссоциации, причем из двух рядов измерений были получены значения

$$K = (1,00 \pm 0,03) \cdot 10^{-7}, \quad K = (1,03 \pm 0,08) \cdot 10^{-7}.$$

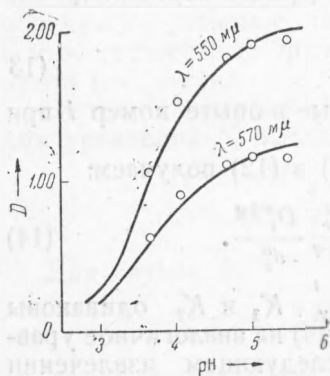
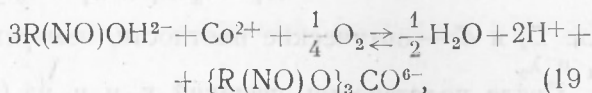


Рис. 1

Изучение образования комплекса показало, что процесс протекает по уравнению:



причем $K_{28^\circ} = (3,4 \pm 0,3) \cdot 10^4$ и $K_{25^\circ} = (3,05 \pm 0,23) \cdot 10^4$, а константа нестойкости самого комплекса, если учесть ранее найденную константу диссоциации $\text{R}(\text{NO})\text{OH}^{2-}$ и константы окислительно-восстановительных процессов, входящих в (19), равна $K = 7 \cdot 10^{-36}$. Были вычислены и коэффициенты молярного погашения комплекса. Надежность всех найденных констант иллюстри-

руется рис. 1, изображающим зависимость оптической плотности, т. е. выхода комплекса, при различных pH раствора. Здесь сплошные линии дают вычисленные, а отдельные точки — измеренные значения оптической плотности.

Методы расчета, приведенные в работе, пригодны для любой области спектра, они получены в результате совместного решения уравнений закона действия масс и закона Бера и позволяют распространить общие методы физико-химического анализа на системы, поглощающие свет.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
10 III 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ P. Job, Ann. chim., 9, 113 (1928). ² И. И. Остромысленский, Бер, 44, 268 (1911).