

Spektrofotometrické studium komplexů

Obecné zásady

Molekuly mají schopnost pohlcovat elektromagnetické záření pouze určitých vlnových délek. Je to dáno tím, že mohou existovat v určitých kvantových stavech, které se liší obsahem energie. Jestliže má molekula přejít ze stavu s nižší energií do stavu s energií vyšší, musí molekula absorbovat záření o frekvenci ν , která právě odpovídá rozdílu energií mezi energetickými hladinami E_p a E_q obou kvantových stavů podle PLANCKovy podmínky:

$$\Delta E = E_p - E_q = h \cdot \nu = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

kde c je rychlost světla, $\tilde{\nu}$ vlnčet, λ vlnová délka; podle konvence je excitovaná hladina označena indexem p , základní indexem q .

Energeticky nejnáročnější jsou přechody mezi elektronovými energetickými hladinami. Běžně jsou způsobeny absorpcí ultrafialového (190 až 400 nm) a viditelného záření (400 až 800 nm). Absorpci záření lze měřit na přístrojích, které nazýváme absorpční spektrometry.

Metoda kontinuálních variací (též JOBova metoda) je založena na měření absorbance řady roztoků kovu M a ligandu L , v nichž je součet celkových (analytických) koncentrací M a L stálý, ale mění se jejich poměr.

$$c_M + c_L = m = c_0$$

V řadě roztoků se mění látkový zlomek $x = c/m$ od 0 do 1. Pro rovnovážné koncentrace kovu $[M]$ a ligandu $[L]$ platí (látková bilance):

$$[M] = c_M - [ML_n] \text{ a } [L] = c_L - [ML_n]$$

Vztah mezi $[M]$, $[L]$ a $[ML_n]$ je dán konstantou stability:

$$\beta_n = [ML_n] / ([M] \cdot [L]^n)$$

Dosazením a úpravou získáme vztah pro závislost rovnovážné koncentrace komplexu na látkovém zlomku kovu:

$$[ML_n] = \beta_n (x m - [ML_n]) \{(1-x) m - n [ML_n]\}^n$$

Lze dokázat, že tato závislost má maximum v bodě x , pro který platí:

$$n = (1-x)/x$$

kde n je stechiometrický koeficient.

Pokud při zvolené vlnové délce absorbuje pouze komplex a nikoliv ionty kovu ani samotný ligand, mají závislosti A_λ , resp. $[ML_n]$ na x stejný průběh a hodnotu n lze vypočítat z hodnoty x odpovídající maximu závislosti A_λ na x .

Metoda kontinuálních variací je vhodná i pro méně stabilní komplexy, tj. komplexy s malou hodnotou konstanty stability. Pro stechiometrický koeficient $n > 3$ jsou však výsledky této metody nepřesné.

Metoda látkových poměrů je podobná titraci a využívá měření absorbance roztoků s konstantní koncentrací kovu M a stoupající koncentrací ligandu L. Poměry látkových koncentrací M a L se musí měnit tak, aby zahrnovaly i teoretický stechiometrický poměr. Za předpokladu, že komplex vzniká kvantitativně, má závislost absorbance roztoků na poměru c_L/c_M dvě přímkové větve, jejichž průsečík odpovídá stechiometrickému koeficientu n. Je-li komplex méně stabilní, projeví se rovnováha zakřivením v blízkosti stechiometrického poměru c_L/c_M a určení n může být zatíženo značnou chybou. Metoda látkových poměrů je proto vhodná pouze pro stabilní komplexy.

Jobovy křivky se dá využít pro výpočet molárního absorpčního koeficientu komplexu:

$$\varepsilon = \frac{A_{0,\max}}{d \cdot c_0 \cdot x_{\text{extr}}}$$

kde:

d ... délka absorpční vrstvy,

$A_{0,\max}$... absorbance v maximu teoretické křivky

x_{extr} ... molární zlomek v maximu (je-li 0,5 složení komplexu je 1:1, je-li 0,33 složení je 1:2, je-li 0,25 složení je 1:3).

Disociační stupeň komplexu α určíme z rovnice:

$$\alpha = (A_{0,\max} - A_{\max})/A_{0,\max},$$

kde A_{\max} ... absorbance maxima reálné křivky

Podmíněnou konstantu stability lze získat na základě vztahu:

$$\beta' = \frac{A_{\max} \cdot \varepsilon^n}{(A_{0,\max} - A_{\max})^{n+1} \cdot n^n}, \text{ kde n je počet ligandů}$$

nebo pomocí disociačního stupně α :

$$\beta' = \frac{1 - \alpha}{c \cdot \alpha^2} \text{ pro složení 1 : 1, } \quad \beta' = \frac{1 - \alpha}{4 \cdot \alpha^3 \cdot c^2} \text{ pro složení 1 : 2,}$$

kde c je koncentrace komplexu ($c = c_0 \cdot x_{\text{extr}}$)

Stanovení železa 1,10-fenantrolinem

Úkoly:

1. Proměřte elektronové absorpční spektrum komplexu a nalezněte vlnovou délku maxima absorpčního spektra.
2. Určete stechiometrického složení komplexu:
 - a) metodou kontinuálních variací (JOBova metoda)
 - b) metodou látkových poměrů.
3. Zpracujte a vyhodnoťte výsledky

Činidla a roztoky:

Základní roztok 1,10-fenantrolinu (činidla) má přesnou koncentraci $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ a je připraven. Z tohoto roztoku se připraví 250 ml roztoku činidla o koncentraci $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ zředěním destilovanou vodou.

Standardní roztok železnaté soli - 100 ml - o přesné látkové koncentraci $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ se připraví přesným navážením vypočteného množství hexahydrátu síranu amonnoželeznatého (MOHRovy soli - $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a jeho rozpuštěním v malém množství destilované vody v 100 ml odměrce, válečkem se přidá 1 ml H_2SO_4 zřed. (1:10) a roztok se doplní po značku.

Octanový tlumivý roztok ($\text{pH} = 4,5$) o koncentraci $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ se připraví zředěním zásobního roztoku o koncentraci 1 mol.l^{-1} . Zásobní roztok obsahuje též hydroxylamin (100 g.l^{-1}) pro redukci přítomného Fe^{3+} na Fe^{2+} .

Pracovní postup:

1. Absorpční spektrum komplexu

Do 25 ml odměrky se odměří 2 ml roztoku železnaté soli o koncentraci $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$, přidá se 5 ml octanového tlumiče, 2 ml činidla o koncentraci $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$, doplní se po značku, promíchá a měří se závislost absorbance na vlnové délce v intervalu 400 až 600 nm po 10 nm. V okolí maxima měníme vlnovou délku po 5 nm. Z absorpčního spektra se určí vlnová délka maxima absorpce (λ_{MAX}), při níž se budou provádět další měření.

2. Určení stechiometrie komplexu

(POZOR ! V těchto úlohách se používá roztok činidla o koncentraci $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$! Nezaměňujte jej s roztokem $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$!)

a) metoda kontinuálních variací (JOBova křivka)

V deseti 25 ml odměrkách se přesně připraví roztoky podle následujícího programu:

ml $5 \cdot 10^{-4} \text{M-Fe}^{2+}$	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3	5	8	10
ml 0,1M-octanu	do každé odměrky 5 ml									
ml $5 \cdot 10^{-4} \text{M-činidla}$	10	9,5	9,0	8,5	8,0	7,5	7	5	2	0

Po doplnění po značku destilovanou vodou a promíchání se změří absorbance roztoků proti destilované vodě při vlnové délce

b) **metoda látkových poměrů**

V deseti 25 ml odměrkách se připraví řada roztoků podle následujícího programu:

ml $5 \cdot 10^{-4}$ M-Fe ²⁺	do každé odměrky 2 ml									
ml 0,1M-octanu	do každé odměrky 5 ml									
ml $5 \cdot 10^{-4}$ M-činidla	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12

Doplní se po značku destilovanou vodou, promíchá a změří se absorbance proti destilované vodě při vlnové délce λ_{MAX} .

3. Zpracování dat

1. Do grafu nakreslete absorpční spektrum jako závislost $A = f(\lambda)$ a vyznačte λ_{MAX} .
Poznámka: Absorpční spektrum je obecná křivka a je množinou všech správně naměřených bodů. Pro její prokládání neplatí žádná pravidla!
2. Stechiometrie komplexu
 - a) metoda kontinuálních variací: do grafu vyneste absorbanci proti látkovému zlomku železa $x = \text{ml Fe}^{2+}/10$. Extrapolací přímkových větví určete jejich průsečík, spuštění kolmice udá x , z něhož se vypočte počet ligandů $n = (1-x)/x$. Napište vzorec komplexu!
Z experimentálních hodnot vypočtete dále podmíněnou konstantu stability β' pomocí rovnic uvedených v teoretickém úvodu této práce.
 - b) metoda látkových poměrů: do grafu vyneste absorbanci proti poměru c_L/c_M . Průsečík přímkových větví udává na ose poměrů stechiometrické číslo n komplexu.

Protokol obsahuje jednoduše vyjádřený princip práce, úkoly a přehledným způsobem zpracované výsledky včetně navážek a příkladů výpočtů. V závěru protokolu budou stručně a přehledně sestaveny nalezené výsledky, tj. λ_{MAX} , β' , ε , α .