

## Komplexek összetételének meghatározása spektrofotometriás módszerrel

### 1. Bevezetés

Egy M fém és L ligandum által kialakított  $ML_n$  komplex képződésére az alábbi egyensúly írható fel:



mely egyensúlyra alkalmazva a tömeghatás törvényét a komplex képződésének egyensúlyi állandója:

$$K = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

egyenlettel számítható, ahol

K	-	a komplex stabilitási állandója
[M]	-	a fémion egyensúlyi koncentrációja
[L]	-	a ligandum egyensúlyi koncentrációja
n	-	a fém által koordinált ligandumok száma

Ugyanolyan koncentrációjú fém illetve ligandum törzsoldataból ( $c_M = c_L$ ) kiindulva készítsünk olyan oldatsorozatot, melyek azonos végértéfgatúak, de eltérő arányban tartalmazzák a fémét ill. a ligandumot. (Ha a végértéfgat pl.  $10 \text{ cm}^3$ , akkor  $x \text{ cm}^3$  ligandumhoz a fémionnak  $10-x \text{ cm}^3$  oldatát adjuk). Könnyen belátható, hogy abban az oldatban keletkezik a legtöbb komplex, melynek összetétele megegyezik a komplexével. Ha ugyanis ehhez az arányhoz tartozó fémion koncentrációjánál több fémét tartalmaz az oldat, a szükségesnél kevesebb lesz az adott térfogatban lévő ligandumok száma. Fordított esetben, tehát ha ligandumból van több, a maximálisan kialakuló komplex mennyiségét a fémion mennyisége fogja limitálni. (Matematikai megfogalmazással élve az  $[ML_n]$ -x görbe maximumát keressük - melyre igaz, hogy  $d[ML_n]/dx = 0$  -, mert megmutatható, hogy ebben a pontban  $n = x/(1-x)$ .)

Ha a komplex színes vegyület, adatainak elnyelését mérve a maximálisan keletkező komplex meghatározható, és így a komplex összetétele is. A Beer-Lambert törvény értelmében egy oldat abszorbanciáját adott  $\lambda$  hullámhosszon az

$$A = \epsilon_l c l$$

egyenlet adja meg. Tekintettel arra, hogy a komplexet tartalmazó oldatban három komponens is jelen van az oldószeren kívül (a szabad fémion ill. ligandum, és maga a komplex), ezért a jobboldali mennyiséget három tagra kell bontanunk:

$$A = (\epsilon_{Ml}[M] + \epsilon_l[L] + \epsilon_{ML}[ML_n])l$$

ahol minden komponens koncentrációját az adott hullámhosszon érvényes abszorpciókoefficienssel kell megszorozni. Ha nem történik komplexképződés, az oldat fényelnyelését

$$A^0 = (\epsilon_{Ml}c_0(1-x) + \epsilon_l c_0 x)l$$

formában írhatjuk fel. A két egyenlet különbségét képezve

$$A - A^0 = (\epsilon_{Ml}[M] + \epsilon_l[L] + \epsilon_{ML}[ML_n] - (\epsilon_{Ml}c_0(1-x) + \epsilon_l c_0 x))l$$

A maximum feltétele, hogy  $d(A-A^0)/dx = 0$ , és könnyen belátható, hogy ha a komplex extinkciós koefficiensze a legnagyobb,  $A - A^0$  maximumánál a keletkezett komplex mennyisége is maximális. Ábrázolva tehát az mért abszorbancia értékeket az összetétel függvényében, a komplex összetétele meghatározható.

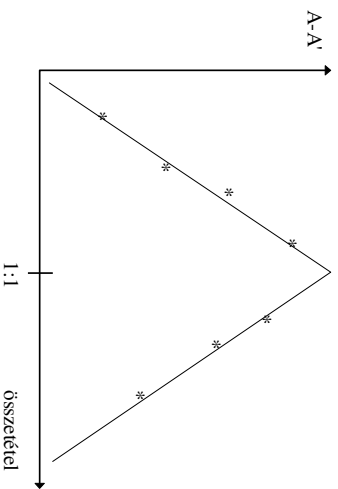
### 2. A gyakorlat leírása

A gyakorlatvezető által kijelölt fémion és ligandum törzsoldataiból  $100-100 \text{ cm}^3$   $20$ -szoros hígítású oldatokat készítnék. Ezután száraz főzőpoharakban elkészítjük az alábbi táblázatban megadott oldatokat is.

sorszám	M (cm <sup>3</sup> )	L (cm <sup>3</sup> )	sorszám	M (cm <sup>3</sup> )	víz (cm <sup>3</sup> )
1	1	9	1'	1	9
2	2	8	2'	2	8
3	3	7	3'	3	7
4	4	6	4'	4	6
5	5	5	5'	5	5
6	6	4	6'	6	4
7	7	3	7'	7	3
8	8	2	8'	8	2
9	9	1	9'	9	1

Az A sorozat adatait fehér papírra állítjuk, és felülről ránézve kiválasztjuk a legsötétebbet.

Ezzel az oldattal megtöltünk egy 1 cm-es kivetítőt, és a látható tartományban (370-650 nm) desztillált víz összehasonlítással szemben felvesszük és egyidejűleg megrajzoljuk az oldat abszorpció spektrumát. A legnagyobb elnyeléshez tartozó hullámhosszot kiválasztva megmérjük a többi oldat abszorpcióját is. Ugyanezen a hullámhosszon mérjük meg a B sorozat elnyelését is. Végül vegyük fel a fémion abszorpció spektrumát is. Ez utóbbi méréshez használjuk a fémion eredeti törzsadatait.



**25.1. ábra.** Komplex összetételének meghatározása spektrofotometriás mérési eredményekből

### 3. A mérési eredmények kiértékelése

Rajzoljuk meg mérési eredmények alapján egy lapra a két abszorpció spektrumot. Az oldatsorozatoknak a kiválasztott hullámhosszon mért értékei alapján töltsük ki az alábbi táblázatot:

választott hullámhossz:      mm

sorszám	L (cm <sup>3</sup> )	A	A'	A-A'
1				
2				
...				

Ábrázoljuk az A-A' értékeket a ligandum cm<sup>-3</sup>-ben kifejezett mennyiségének függvényében, határozzuk meg a maximum helyét és ebből a komplex összetételét.