

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КРИВОРІЗЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Природничий факультет
Кафедра хімії та методики її навчання

«Допущено до захисту»

Завідувач кафедри

_____ Старова Т.В.

« ___ » _____ 20__ р.

Реєстраційний номер № _____

« ___ » _____ 20__ р.

УСТАНОВЛЕННЯ СКЛАДУ ТА СПЕКТРАЛЬНИХ
ХАРАКТЕРИСТИК КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК ФЕРУМУ З
ФЕНОЛАМИ В РОЗЧИНАХ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНИМИ
МЕТОДАМИ

Кваліфікаційна робота
студентки групи ХІ-м-16
ступінь вищої освіти «магістр»
спеціальності 014 «Середня освіта (Хімія)»
Погорлюк Катерини Валеріївни

Керівник: к. пед. н., доцент кафедри хімії та
методики її навчання
Нечипуренко Павло Павлович

Оцінка:

Національна шкала _____

Шкала ECTS _____ Кількість балів _____

Голова ЕК _____
(підпис) (прізвище, ініціали)

(підпис) (прізвище, ініціали)

(підпис) (прізвище, ініціали)

(підпис) (прізвище, ініціали)

ЗАПЕВНЕННЯ

Я, Погорлюк Катерина Валеріївна, розумію і підтримую політику Криворізького державного педагогічного університету з академічної доброчесності. Запевняю, що ця кваліфікаційна робота виконана самостійно, не містить академічного плагіату, фабрикації, фальсифікації. Я не надавав(ла) і не одержував(ла) недозволену допомогу під час підготовки цієї роботи. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають покликання на відповідне джерело. Із чинним Положенням про запобігання та виявлення академічного плагіату в роботах здобувачів вищої освіти Криворізького державного педагогічного університету ознайомлений(а). Чітко усвідомлюю, що в разі виявлення у кваліфікаційній роботі порушення академічної доброчесності робота не допускається до захисту або оцінюється незадовільно.

ЗМІСТ

ЗМІСТ	3
ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1 СКЛАД ТА ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК ФЕРУМУ З ФЕНОЛАМИ	7
1.1. Склад та структура комплексних сполук Феруму(3+) з фенольними сполуками	7
1.2. Дослідження складу сполук феруму(3+) з фенолами	28
Висновки до розділу 1	31
РОЗДІЛ 2 ВИКОРИСТАННЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНИХ МЕТОДІВ АНАЛІЗУ ДЛЯ ВСТАНОВЛЕННЯ СКЛАДУ СПОЛУК ФЕРУМУ З ФЕНОЛАМИ	34
2.1. Теоретичні основи спектрофотометричних методів встановлення складу комплексних сполук	34
2.2. Практичне дослідження складу та властивостей сполук Феруму(3+) з фенолом	43
2.2.1. Дослідження реакції Феруму(3+) з фенолом якісного характеру	43
2.2.2. Спектрофотометричне дослідження складу фенольних комплексів Феруму(3+) та умов їх утворення	46
Висновки до розділу 2	63
ВИСНОВКИ	66
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	69

ВСТУП

Комплексні сполуки, хоча і не вивчаються докладно у шкільному курсі хімії, тим не менше мають величезне значення для науки, промисловості, господарства. Вони оточують людину у природі, у побуті, у професійній діяльності. З точки зору сучасної теорії комплексних сполук, до них належить велика кількість речовин, які до цього вважались значно більш простими у сенсі будови. У багатьох комплексних сполук серед фізичних властивостей вирізняється інтенсивне забарвлення, обмовлене електронною будовою їх внутрішніх сфер, що визначає їх взаємодію із електромагнітним випроміненням у видимій області спектру. Такі фізичні властивості визначають іще одне важливе застосування комплексних сполук – використання у аналітичній хімії.

Феноли належать до широко розповсюдженого, важливого і добре відомого класу органічних сполук. Велика кількість складних фенолів зустрічається у природі і має високу біологічну активність. Більш прості феноли токсичні, але широко застосовуються у господарстві та промисловості. Вивчення фенолу відбувається у 10-х класах загальноосвітніх шкіл, і невід'ємною частиною цієї теми є вивчення якісної реакції, що ґрунтується на утворенні інтенсивно забарвленої у фіолетовий колір комплексної сполуки із ферум(III) хлоридом. Ця реакція, що є у багатьох підручниках, широко застосовується не лише у навчанні хімії, а й у хімічному аналізі, більше двох сотень років. Здавалось би така реакція вивчена досконально і в ній не повинно бути недосліджених моментів, але це не так. Хімічна реакція, яку щодня виконують школярі у різних куточках світу, завдячує своїм яскравим аналітичним ефектом сполуці, хімічну формулу якої із впевненістю досі не визначено. У різних підручниках та посібниках склад цієї сполуки вказують по різному, і навіть по різному записують рівняння реакції.

Якісна реакція з розчином ферум(III) хлориду використовується і для визначення інших фенольних сполук – похідних фенолу, органічних сполук із схожою структурою тощо. Тому ця реакція є важливою і буде залишатись такою

ще дуже довгий час, проте в ній не вистачає ясності щодо хімічної формули основного продукту та деяких факторів, що впливають на його утворення. Оскільки сполука, про яку йде мова має інтенсивне забарвлення, то логічно, що досліджувати її склад та властивості необхідно оптичними методами аналізу, серед яких одним із найточніших та найдоступніших є метод спектрофотометрії.

Саме тому темою нашого дослідження стало «Установлення складу та спектральних характеристик комплексних сполук Феруму з фенолами у розчинах спектрофотометричними методами».

Мета дослідження полягає у спробі встановлення складу інтенсивно забарвлених комплексних сполук Феруму(3+) з фенолами, використовуючи методи спектрофотометричного визначення складу комплексних сполук.

Відповідно до мети дослідження були поставлені такі **завдання**:

1. З'ясувати особливості будови комплексних сполук та залежності між їх складом та властивостями.
2. З'ясувати особливості будови фенолів та залежності між їх складом та властивостями.
3. Визначити практичне та методичне значення комплексних сполук Феруму з фенолами.
4. Визначити методи спектрофотометричного дослідження комплексних сполук у розчинах та обрати для практичного використання найбільш ефективний із них.
5. Експериментально дослідити властивості фенольних комплексних сполук Феруму як на якісному, так і на кількісному рівнях.
6. Експериментально встановити спектральні характеристики та хімічний склад комплексної сполуки Феруму з фенолом.

Об'єкт дослідження – реакція утворення комплексних сполук Феруму із фенолами.

Предмет дослідження – процес використання спектрофотометричних методів для визначення складу та спектральних характеристик комплексних сполук Феруму з фенолами у розчинах.

Для вирішення завдань використовувались такі методи дослідження:

1. аналіз літературних джерел;
2. візуальний метод якісного хімічного аналізу;
3. спектрофотометричний аналіз хімічних сполук;
4. інтерпретація даних величини світлопоглинання ізомольних серій комплексних сполук.

Практична значущість роботи полягає у з'ясуванні методично важливого питання в курсі органічної хімії школи та закладів вищої освіти, щодо правильності використання формул речовин та рівняння реакції між фенольними сполуками та катіонами Феруму(3+). Результати роботи можуть також стати основою для розробки відповідного навчального проєкту або лабораторної роботи у курсі «Комплексні сполуки» для студентів спеціальності 014.06 Середня освіта (Хімія).

Структура роботи: робота складається з двох розділів (теоретичного та практичного), висновків до розділів та загальних висновків. Список використаної літератури містить 41 джерело.

РОЗДІЛ 1

СКЛАД ТА ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК ФЕРУМУ З ФЕНОЛАМИ

1.1. Склад та структура комплексних сполук Феруму(3+) з фенольними сполуками

Сполуки Феруму(3+) з фенолами належать до класу комплексних солей або ж координаційних сполук.

Комплексні (координаційні) сполуки — це стійкі хімічні сполуки, у вузлах кристалічних ґраток яких містяться складні йони, в яких обов'язково є хоча б один зв'язок, який утворений за донорно-акцепторним механізмом. Склад такого йону найпростіше можна передати схемою «центральный атом(йон) + ліганди». Саме центральний йон пов'язаний з лігандами ковалентним полярним зв'язком, утвореним за донорно-акцепторним механізмом. Характерною особливістю координаційних сполук є те, що усі їх складові – центральний атом, ліганди, йони зовнішньої сфери – здатні до самостійного існування і поза комплексною сполукою [24].

Основними ознаками комплексних сполук є:

- здатність окремих складових частин до самостійного існування;
- складність будови;
- часткова дисоціація на складові частини в розчині за гетеролітичним механізмом;
- наявність позитивно зарядженої центральної частинки-комплексоутворювача, яка пов'язана з лігандом;
- наявність певної стійкої просторової геометрії розташування лігандів навколо комплексоутворювача [28].

Засновником координаційної теорії був Альфред Вернер (1893 р.), який припустив, що на відміну від звичайних речовин у комплексних сполуках

елементи виявляють дві валентності: головну та побічну. Саме завдяки так званій «побічній валентності» відбувається процес комплексоутворення.

Вернер підкреслював, що дія «побічної валентності» викликає зміцнення зв'язків між атомами. Виходячи з цього, постає висновок, що у комплексних сполуках спостерігається стабілізація як вищих, так і нижчих валентних форм елемента. Проте згодом стало зрозуміло, що у самих комплексних сполуках різниці між обома валентностями немає, тому для хімічного зв'язку усередині комплексних сполук було введено термін «координаційний зв'язок». Координаційний зв'язок утворюється, переважно, за рахунок донорно-акцепторного механізму, тому найпростіше його утворюють атоми або йони d-елементів, рідше – p- та s-елементів.

На сьогоднішній день, теорія Альфреда Вернера зазнала доповнень, і її головні положення формулюються дещо по іншому [28]:

– у комплексній сполуці певний йон (або атом), який координує навколо себе певну кількість нейтральних молекул чи йонів із зарядом протилежного знаку, називається *центральним атомом*, або комплексоутворювачем.

– молекули чи йони, які безпосередньо сполучені із центральним атомом за рахунок координаційних зв'язків, називаються координованими групами, або *лігандами*.

– центральний атом разом із лігандами утворює головну частину комплексної сполуки, яку називають *внутрішньою сферою*.

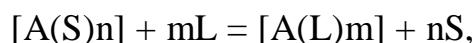
– якщо ступінь окиснення центрального атому за абсолютною величиною не дорівнює сумі зарядів усіх лігандів, то внутрішня сфера комплексної сполуки має заряд, що обумовлює існування зовнішньої сфери, яка цей заряд компенсує.

Склад внутрішньої сфери комплексної сполуки прийнято записувати у квадратних дужках, а зовнішньої – поза ними: існують як нейтральні комплекси, позбавлені зовнішньої сфери (їх іноді називають комплексні неелектроліти – $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$), так і комплексні сполуки, що складаються з двох протилежно заряджених сфер ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$).

– загальну кількість координаційних зв'язків, утворених центральним атомом у внутрішній сфері з лігандами, називають *координаційним числом* (КЧ). Найчастіше зустрічаються координаційні числа від 1 до 9, але відомі КЧ до 12. Найпоширенішими є комплексні сполуки з КЧ рівними 2, 4 та 6.

Кількість лігандів у внутрішній сфері комплексних сполук залежить від багатьох факторів: заряду та електронної конфігурації центрального атому, електронної будови та заряду лігандів, розміру центрального атому та розмірів лігандів, будови зовнішньої сфери комплексної сполуки тощо.

У розчинах йони перебувають у сольватованому стані, що згідно сучасних наукових уявлень також пояснюється утворенням координаційних зв'язків між центральним атомом та молекулами розчинника (які розглядаються як ліганди), тому утворення комплексних сполук у розчинах можна уявити як послідовне заміщення лігандів – молекул розчинника на інші молекули або йони:



де А – центральний атом, S – розчинник, L – молекула або йон, які є лігандами.

Необхідними умовами можливості таких процесів є більш висока в порівнянні з розчинником донорна властивість ліганду.

Оскільки у розбавлених розчинах активність розчинника практично постійна, а точніше число молекул розчинника, що сольватують йон, не завжди достеменно відоме, то рівноваги процесів комплексоутворення зазвичай представляють у дещо спрощеному вигляді, нехтуючи присутністю розчинника:

Ступінчасті	Сумарні
$M+L=ML$	$M+L=ML; K_1^0$
$ML+L=ML_2$	$M+2L=ML_2; K_2^0$
$ML_{n-1}+L=ML_n$	$M+nL=ML_n; K_n^0$

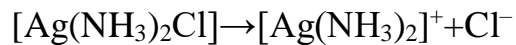
Згідно закону збереження мас, ступінчасте утворення комплексів можна представити набором відповідних термодинамічних ступінчастих констант стійкості:

$$K_1^0 = \frac{a_{ML}}{a_M \cdot a_L};$$

$$K_2^0 = \frac{a_{ML_2}}{a_{ML} \cdot a_{ML}};$$

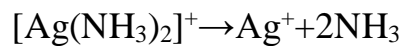
$$K_n^0 = \frac{a_{ML_n}}{a_{ML_{n-1}} \cdot a_L}.$$

Йони зовнішньої сфери з'єднані з внутрішньою сферою (комплексом) йонним зв'язком, тому в водних розчинах комплексні солі дисоціюють на внутрішню та зовнішню сферу практично повністю, тобто є сильними електролітами, наприклад:



Цей процес називається первинною дисоціацією, тому що вона відбувається миттєво і практично до кінця [28].

Внутрішня сфера комплексних сполук також здатна дисоціювати на комплексоутворювач і ліганди, наприклад:



Цей процес називають вторинною дисоціацією, який аналогічний дисоціації слабких електролітів. Він підкоряється закону дії мас, може відбуватися ступінчасто і характеризується константою рівноваги:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+};$$

$$pK_{\text{нест}} = -\lg K_{\text{нест}} \quad [28].$$

Ця константа є мірою стійкості комплексу: чим менш стійкий комплекс, тим більша концентрація Ag^+ і NH_3 (для даного випадку), тим більше числове значення константи (K), яку називають константою нестійкості. Величина, обернена до константи нестійкості, називається константою стійкості:

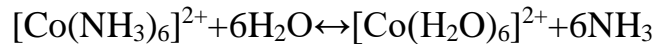
$K_{\text{ст}} = 1/K_{\text{нест}}$ (інколи позначається літерою β) або $K_{\text{ст}} = K_{\text{нест}}^{-1}$, $\lg \beta = pK_{\text{нест}}$ [28].

Вона є мірою комплексоутворення. Для наведеного нижче прикладу:

$$K_{\text{ст}} = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+}{[Ag^+][NH_3]^2}$$

Більшій величині $K_{\text{ст}}$ відповідає більша рівноважна концентрація комплексу. Оскільки в розчинах йони сольватовані (гідратовані), то під час

йонізації комплексу в розчині відбувається заміна лігандів на молекули розчинника і навпаки, наприклад:



Напрямок перебігу процесу визначається за величинами $pK_{\text{нест}}$. [28].

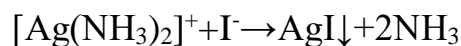
До дисоціації комплексного йона можна застосувати правило зміщення рівноваги Ле-Шательє. Наприклад, для дисоціації йона діамінаргентуму(I) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$ збільшення концентрації молекул аміаку зміщує рівновагу ліворуч – у бік утворення комплексних йонів [28].

Наведемо приклад констант нестійкості для однотипних сполук:



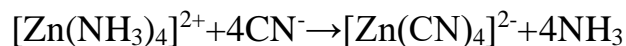
На підставі цих даних можна зробити висновок, що найбільш стійким комплексом є $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, а найменш $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$.

Більшість добре розчинних комплексних сполук можна зруйнувати дією інших електролітів або розчинників, якщо в результаті реакції утворюються малорозчинні сполуки, більш стійкі, ніж вихідні комплекси. Напрямок реакції визначають за величиною константи складної рівноваги. Наприклад:



$$K_{\text{нест}} = 6,8 \cdot 10^{-8} \quad \text{ДР} = 8,3 \cdot 10^{-17}$$

$$K = \frac{K_{\text{нест}}}{\text{ДР}} = \frac{6,8 \cdot 10^{-8}}{8,3 \cdot 10^{-17}} = 8,2 \cdot 10^8$$



$$K_{\text{нест}} = 3,6 \cdot 10^{-10} \quad K_{\text{нест}} = 1,3 \cdot 10^{-17}$$

$$K = \frac{3,6 \cdot 10^{-10}}{1,3 \cdot 10^{-17}} = 2,8 \cdot 10^7$$

У обох розглянутих вище випадках великі значення констант рівноваги свідчать про те, що реакції практично відбуваються до кінця, тобто, є необоротними.

Колір координаційної сполуки можна передбачити за допомогою теорії кристалічного поля. Тенденція координаційних комплексів відображати такий широкий спектр кольорів є просто випадковою, їх енергії поглинання потрапляють у діапазон видимого спектра. Хіміки та фізики часто вивчають колір речовини не для того, щоб зрозуміти її зовнішній вигляд, а тому, що колір є індикатором фізичних властивостей речовини на атомному рівні.

Теорія кристалічного поля визначає порушення орбітального виродження в комплексах перехідних металів через присутність лігандів. Теорія кристалічного поля якісно визначає міцність зв'язків метал-ліганд. Залежно від міцності зв'язків метал-ліганд змінюється енергія систем. Це може призвести до зміни магнітних властивостей, а також кольору. Ця теорія була розроблена Гансом Бете та Джоном Хасбруком ван Флеком.

Людське око сприймає суміш усіх кольорів у пропорціях, присутніх у сонячному світлі, як біле світло. Додаткові кольори, розташовані навпроти один одного на колірному колі, також використовуються у колірному зорі. Око сприймає суміш двох додаткових кольорів у правильних пропорціях як біле світло. Так само, коли в білому світлі відсутній колір, око бачить його доповнення.

Наприклад, коли червоні фотони поглинаються білим світлом, очі бачать зелений колір. Коли фіолетові фотони видаляються з білого світла, очі бачать лимонно-жовтий колір (див. рис. 1.1)

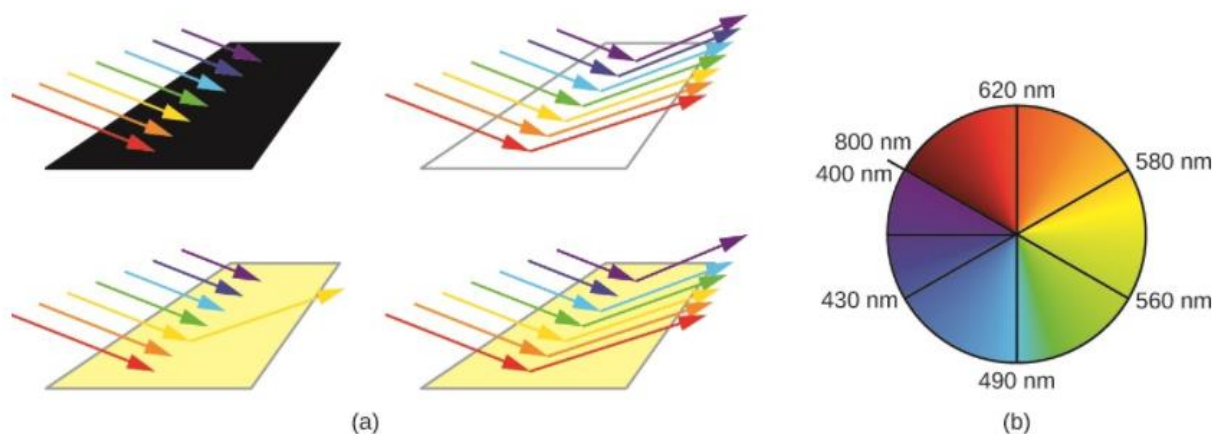


Рис. 1.1. Схема виникнення забарвлення у речовин

На рисунку 1.1.(a) продемонстровано, як об'єкт сприймається чорним, якщо він поглинає всі кольори світла. Якщо він відбиває всі кольори світла – він білий. Об'єкт має колір, якщо він поглинає всі кольори, крім одного, наприклад, ця жовта смуга. Смужка також виглядає жовтою, якщо вона поглинає додатковий колір від білого світла (у цьому випадку індиго). На рисунку 1.1.(b) наведено так звані «додаткові кольори», розташовані прямо навпроти одного на колірному колі – речовина, що має певний колір найсильніше поглинає саме світлові хвилі «додаткового кольору».

Синій колір $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ йону виникає тому, що цей йон поглинає помаранчеве та червоне світло, залишаючи додаткові кольори синього та зеленого (рис. 1.1 б)). Якщо біле світло (наприклад звичайне сонячне світло) проходить крізь $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ деякі довжини хвилі світла поглинаються розчином. В $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ йони в розчині поглинають світло в червоній області спектру. Світло, яке проходить крізь розчин і виходить з іншого боку, матиме всі кольори, крім червоного. Ми бачимо цю суміш довжин хвиль як блідо-блакитний. Рис. 1.2. дає уявлення про те, що станеться, якщо пропустити біле світло крізь $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$

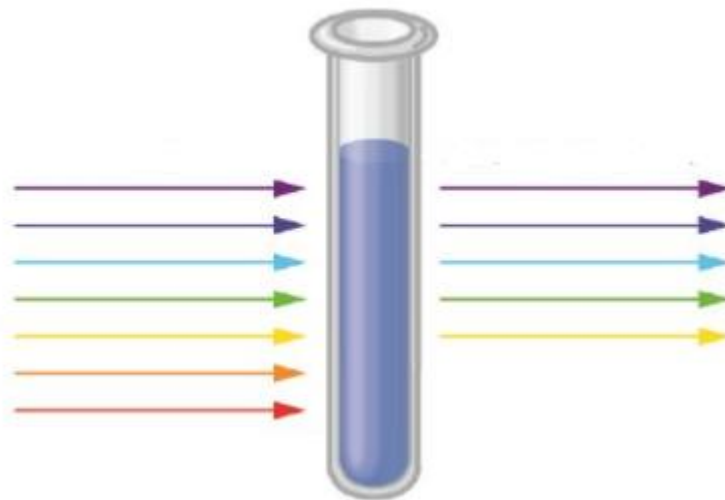


Рис 1.2. Розчин йонів $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ поглинає червоне та помаранчеве світло, тому світло, що проходить, виглядає як додатковий колір, в даному випадку синій.

Яскраві кольори, які демонструють комплекси перехідних металів, викликані збудженням електрона з d-орбіталі з нижчою енергією на d-орбіталь з вищою енергією, яка називається d-d-переходом (рис. 1.3). Щоб фотон здійснив такий перехід, його енергія повинна дорівнювати різниці енергії між двома d-орбіталами, яка залежить від величини Δ_0 . [6]

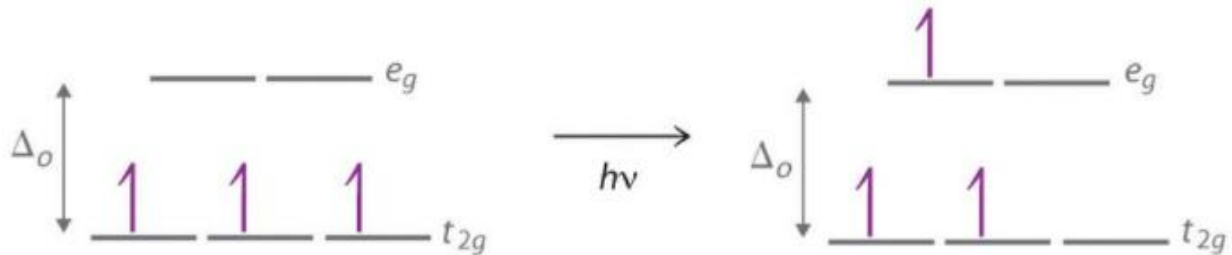


Рис. 1.3. Схема переходу електронів з одного підрівня на інший.

Зазвичай комплексні сполуки утворюють катіони металів, оскільки у них є незайняті електронами електронні підрівні і за рахунок них катіони металів можуть виступати у якості акцепторів при утворенні координаційних зв'язків. Донорами виступають молекули або йони з неподіленими електронними парами.

На процес утворення та властивості стійкості комплексних сполук мають вплив як будова центрального йона, так і будова лігандів.

Ферум належить до d-елементів, тому для нього характерне утворення великої кількості різноманітних та досить стійких комплексних сполук. Це пояснюється електронною будовою атомів Феруму та його йонів.

Як видно з рисунків 1.4 та 1.5 і атом Феруму, і його йони мають досить багато вакантних електронних орбіталей (у першу чергу 4s, 4p та 4d), а також 3d – за рахунок спаровування 3d-електронів (рис. 1.2. б). Найчастіше катіони Феруму(3+) виявляють координаційне число 6.

Ступінь окиснення +3 є найбільш стійким для атомів Феруму. Для катіонів Феруму(3+) притаманна наявність високого заряду і досить невеликого розміру, тому їх відносять до жорстких кислот Льюїса. Існування вільних йонів Fe^{3+} у розчинах неможливе. У водних розчинах катіони феруму(3+) існують у вигляді гексааквакомплексів $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, що через високосиметричну конфігурацію координаційних зв'язків є практично безбарвними – мають ледве помітне візуально блідо-фіолетове забарвлення. Щоправда існування таких

гексаакваферрат(III)-йонів можливе лише за низьких значень рН – у сильноокислому середовищі (рН≤0) [31, с. 74].

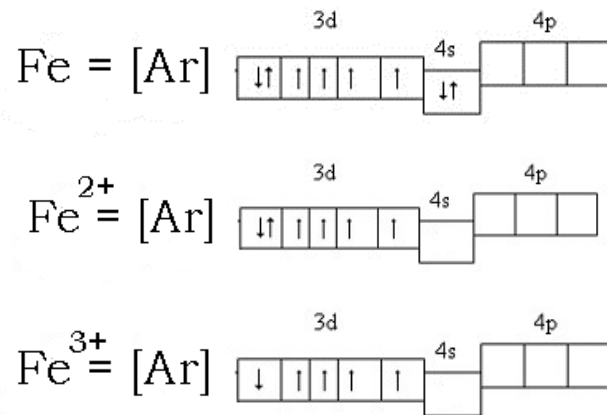


Рис.1.4. Електронна будова атому Феруму та його йонів

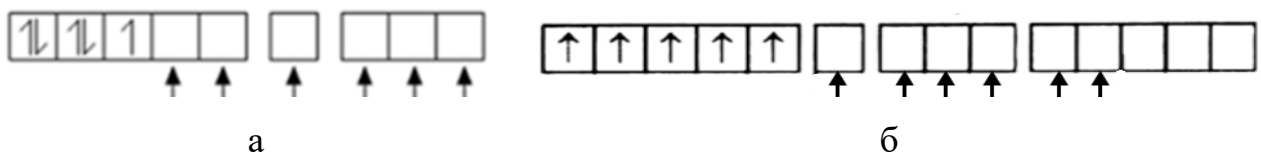
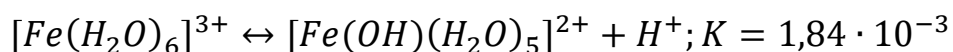
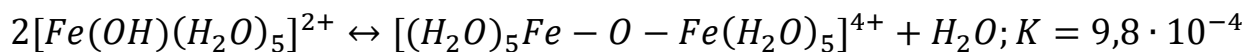


Рис. 1.5. Електронна конфігурація центрального атому Fe^{3+} у різних комплексних йонах

За інших умов відбувається гідроліз солей Феруму(III), що виявляється у депротонуванні однієї із внутрішньосферних молекул води на першій стадії:



Поява гідроксильної групи у внутрішній сфері комплексу призводить до зміни його електронної будови та оптичних властивостей – такі йони матимуть жовте забарвлення. На наступній стадії гідролізу утворені гідроксокомплекси конденсуються за рахунок утворення оксо-містків у діамангітні димери:



Цим можна пояснити поглиблення забарвлення розчинів солей феруму(III) при тривалому зберіганні або збільшенні рН, та перехід їх у колоїдний стан [31, с. 74].

Катіони Феруму(3+) надзвичайно схильні до утворення комплексних йонів взагалі і комплексних йонів, що містять оксигеновмісні ліганди, зокрема.

Одними із найпоширеніших лігандів є оксигеновмісні. Оксиген є одним із найбільш електронегативних елементів, тому його атом створює область підвищеної електронної густини – на атомі Оксигену локалізовано негативний заряд. Розміри атомів Оксигену невеликі, тому усі ліганди, що координуються через атом Оксигену, є жорсткими основами Льюїса і для комплексних сполук за їх участю нерідко спостерігаються високі КЧ. Типовим і найбільш поширеним оксигеновмісним лігандом є вода, проте оскільки переважна більшість реакцій відбуваються у водних розчинах, тому воду зазвичай не розглядають у якості ліганду, а гідратовані солі металів – у якості комплексних сполук. Тим не менше, у багатьох випадках знехтувати розглядом явища комплексоутворення при описанні існування йонів у водних розчинах неможливо [9, с. 87].

Великою групою O-донорних лігандів є аніони оксигеновмісних кислот. Аніони оксигеновмісних кислот, у яких атом-кислотоутворювач перебуває у найвищому ступені окиснення (ClO_4^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , CH_3COO^-) можуть координуватися лише через донорні атоми Оксигену. Аніони, що мають інші донорні атоми, відмінні від Оксигену (Сульфур – у SO_3^{2-} , Нітроген – у NO_2^-) можуть координуватись по різному: до йонів, що є жорсткими кислотами Льюїса через атом Оксигену, а до йонів, що є м'якими кислотами Льюїса – через інший донорний атом (N, S тощо) [9, с. 89].

Утворення координаційних сполук за участю оксигеновмісних аніонів з катіоном металу у водних розчинах насправді є реакцією заміщення координованої води (або OH-груп у лужному середовищі). Паралельно із цим процесом відбувається процес взаємодії аніонів кислот у розчині з йонами H^+ , що теж можуть приєднуватися до аніонів, перетворюючи їх у молекули кислоти (гідроліз за аніоном). Умовою міцного зв'язування аніона з металом є надлишкова електронна густина на донорних атомах Оксигену у складі аніона, тому утворення міцних комплексів більш характерне для аніонів слабких кислот, а аніони сильних кислот є поганими комплексоутворювачами. Для більшості аніонів сильних оксигеновмісних кислот утворення стійких координаційних сполук з йонами металів у водних розчинах не характерне, оскільки вода

координується сильніше за ці аніони, тому відповідні солі є водорозчинними та використовуються як вихідні речовини для отримання інших комплексних сполук [9, с. 89-90].

Фенольні сполуки належать до органічних оксигеновмісних речовин і тому можуть бути лігандами у внутрішніх сферах комплексних сполук, у тому числі утворюючи координаційні зв'язки з йонами Феруму(3+).

Фенольними сполуками називається група біологічно активних речовин та їх похідних, які містять ароматичне кільце з однією або декількома гідроксильними групами, пов'язаних з атомами вуглецю ароматичного ядра.

Найпростішим представником фенольних сполук є фенол, від якого вони і отримали свою назву. Більшість фенолів – безбарвні кристалічні речовини з характерним запахом, добре розчиняються в спирті, бензолі, ефірі; в воді розчиняються лише найпростіші феноли.

Феноли – органічні речовини, що містять у молекулах гідроксильну групу, пов'язану безпосередньо з бензеновим кільцем.

Залежно від числа гідроксильних груп, пов'язаних із бензеновим ядром розрізняють одно-, двох і трьохатомні феноли.

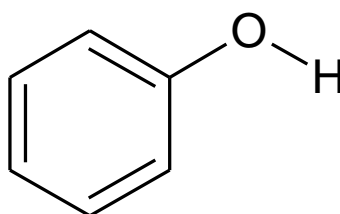


Рис. 1.6. Структурна формула фенолу – найпростішого представника фенольних сполук

Фенол – кристалічна безбарвна речовина, важко розчинна у H_2O . Зі збільшенням кількості OH -груп розчинність фенолів в H_2O збільшується. Фенол отруйний, є антисептиком, при потраплянні на шкіру викликає опіки. Має $t_{\text{плав}} = 43^\circ\text{C}$. З водою утворює гідрат, який називається карболовою кислотою [3535].

Хімічні властивості фенолів визначаються наявністю гідроксильної OH -групи і бензенового кільця.

Феноли мають властивості слабких кислот ($pK_a=7\dots 10$).

Неподілена пара р-електронів атому Оксигену взаємодіє із ароматичною системою р-електронів ароматичного ядра, внаслідок чого від'ємний заряд на атомі Оксигену у молекулі фенолу зростає, що обумовлює більшу полярність його зв'язку із атомом Гідрогену. Саме тому, на відміну від спиртів, у фенолах збільшується поляризація зв'язку О-Н (рис.1.7 та 1.8).

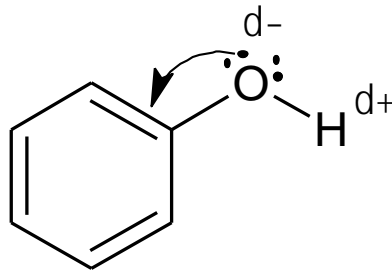


Рис. 1.7. Поляризація хімічних зв'язків у молекулі фенолу

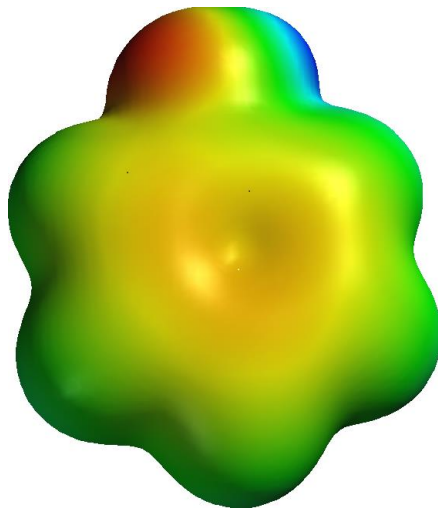


Рис. 1.8. Розподіл електронної густини у молекулі фенолу

На рисунку 1.9 показано, що фенол може дисоціювати за кислотним механізмом, що стає можливим за рахунок стабілізації утвореного фенолят-йону спряженням р-електронних пар атому Оксигену гідроксильної групи із ароматичною системою бензенового ядра. Тим не менше, фенол є дуже слабкою кислотою ($K_a = 1,03 \cdot 10^{-10}$), навіть слабшою за карбонатну та органічні кислоти, що мають карбоксильну функціональну групу.

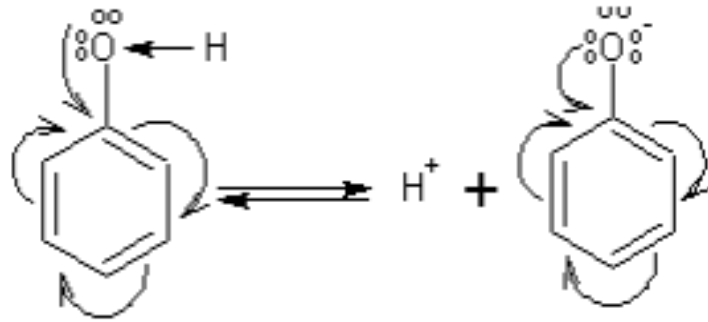


Рис. 1.9. Схема дисоціації фенолу в розчині

Кислотні властивості фенолів посилюються при появі у бензеновому ядрі замісників, що виявляють від'ємний індукційний ефект.

Індукційний ефект – явище зміщення електронної густини по ланцюжку σ -зв'язків, що зумовлюється різницею електронегативності сполучених хімічними зв'язками атомів. Атоми або групи атомів, що виявляють від'ємний індукційний ефект зміщують до себе електронну густину, таким чином електрони атому Оксигену гідроксильної групи фенольної сполуки ще більше «втягуються» у електронну систему ароматичного ядра, фенолят-йон стабілізується, значить дисоціація фенольної сполуки покращується.

Як приклад можна навести пікринову кислоту (2,4,6-тринітрофенол), яка виявляє властивості сильної кислоти за рахунок впливу трьох нітрогруп, що виявляють від'ємний індукційний ефект (рис. 1.10.).

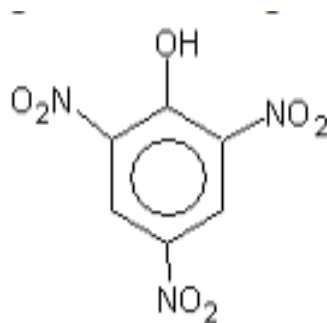


Рис. 1.10. Структурна формула пікринової кислоти (2,4,6-тринітрофенолу)

Хімічні властивості фенолу визначаються наявністю гідроксильної групи в бензеновому ядрі та їх взаємовпливом. Тому феноли можуть вступати в хімічні

реакції, які характерні також і для спиртів (утворення фенолятів) і для аренів (реакції заміщення).

Основні типи хімічних взаємодій, притаманні фенольним сполукам:

1. Одержання солей (фенолятів);
2. Гідрування;
3. Реакції електрофільного заміщення;
4. Утворення естерів;
5. Утворення комплексних солей.
6. Окиснення.

Одним з найяскравіших прикладів утворення комплексних солей можна привести взаємодію фенолу з хлоридом феруму (III). Дана реакція вважається найбільш підходящою для виявлення фенолу в розчинах, адже якщо до розчину фенолу (спиртового або водного) додати декілька краплин FeCl_3 ми можемо спостерігати утворення характерного синьо-фіолетового забарвлення.

Взаємодіючи з металами, білками, полісахаридами, фенольні сполуки відіграють велику роль в утворенні металевих, білкових, колоїдних та інших видів помутнінь. Різноманітність антоціанового забарвлення рослинних тканин є результатом комплексоутворення фенольних сполук з йонами металів (Al, Fe, K, Mg, Ca). Фенольні сполуки беруть участь в якості проміжних окисників в окисно-відновних реакціях.

Різноманітність фенольних сполук дуже велика. Можна навести скорочений перелік основних різновидів фенольних речовин:

- Прості феноли;
- Фенол-карбоніві кислоти;
- Кумарини;
- Хромони;
- Флавоноїди;
- Лігнани;
- Ксантони;
- Хінони;

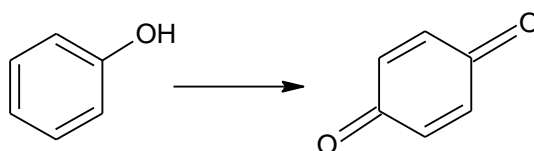
- Дубильні речовини та їх похідні.

Всі перелічені вище різновиди фенольних речовин мають подібність у будові молекул – наявність гідроксильної групи (або груп), пов'язаної безпосередньо із ароматичною частиною молекул. Тому більшість хімічних властивостей представників цих різновидів фенольних сполук досить подібна. Наприклад, вже досить давно відома реакція комплексоутворення фенольних сполук із катіонами Феруму(3+), у результаті якої утворюються досить інтенсивно забарвлені комплексні сполуки.

Склад та структура більшості цих комплексних сполук досліджена недостатньо, але можна стверджувати, що координація відбувається за рахунок атому Оксигену гідроксильної групи фенолів. З урахуванням того, що феноли належать до слабких кислот, можна очікувати, що їх аніони або молекули є лігандами, що досить міцно координуються катіоном Феруму (а також деякими іншими катіонами).

Зокрема, у роботі [2] досліджується залежність стійкості комплексних сполук йонів Феруму(3+) з природними фенольними та поліфенольними сполуками, від будови молекул поліфенольних складових (катехинів, кверцетину тощо). Визначено, що ефективність зв'язування катіонів Fe^{3+} у комплексні сполуки з фенолами знижується у разі присутності в їх структурі залишків галової кислоти, а також із присутністю кетогрупи, що знижує активність сусідніх гідроксильних груп за рахунок ефекту кон'югації.

Більшість фенольних сполук є досить сильними відновниками, що легко можуть вступати у реакцію із сильними окисниками, при цьому гідроксильні групи фенолів здебільшого перетворюються на кетогрупи, а структура утворених молекул зазнає подальшого перетворення і стабілізується за рахунок утворення ще однієї кетогрупи. Наприклад, фенол легко окиснюється багатьма окисниками, у тому числі і киснем повітря, з утворенням бензохінону:



Згідно з даними Всесвітньої організації охорони здоров'я фенол відноситься до високотоксичних речовин, а за рівнем забруднення гідросфери займає третє місце після нафтопродуктів і важких металів. потрапляючи в водні об'єкти, фенольні сполуки чинять негативний вплив на природні біоценози, стаючи причиною багатьох екологічних проблем. Саме окиснення фенольних сполук озоном або реактивом Фентона (сумішшю гідроген пероксиду та сполук Феруму(2+)) є найбільш ефективними способами очищення стічних вод від фенолів [10].

Оскільки катіони Fe^{3+} є досить сильними окисниками, то вони окрім реакції комплексоутворення з фенольними сполуками можуть окиснювати їх. Продукти окиснення часто мають власне інтенсивне забарвлення. Це ускладнює якісний та кількісний хімічний аналіз фенолів із використанням сполук Феруму(3+): забарвлення може мати різні відтінки та змінюватись у часі, частина фенолу витрачається на перебіг побічної реакції окиснення тощо.

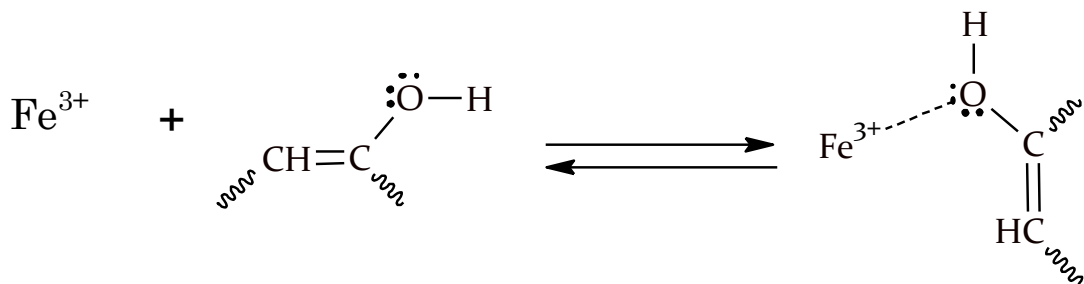


Рис. 1.11. Схема утворення координаційного зв'язку фенольних та енольних сполук із катіонами Феруму(3+)

Утворення забарвлених комплексних сполук з катіонами Феруму(3+) характерно для атомів Оксигену тих гідроксильних груп, які сполучені із атомом Карбону, який має негібридизований р-електрон, що є частиною π -зв'язку (або ароматичної системи – системи делокалізованих π -зв'язків). Тому фактично всі фенольні та енольні сполуки вступають у реакцію з ферум(III) хлоридом у розбавлених водних та спиртових розчинах, з утворенням забарвлених комплексних сполук (див. рис. 1.11.). Забарвлення сполук, що є наслідком поглинання світла у видимій області, обумовлене, очевидно, делокалізацією

електронів у збудженому стані як у ненасиченій системі (π -зв'язки), так і на атомі Феруму [27, с. 309].

Завдяки добре помітному візуально аналітичному ефекту реакція із солями феруму(III) використовується для виявлення фенольних та енольних сполук у різних природних та штучних об'єктах.

Методика здійснення цієї якісної реакції нескладна і полягає у змішуванні розведеного розчину фенольної сполуки із свіжо виготовленим 1%-м розчином ферум(III) хлориду або іншої розчинної у воді солі феруму(III). У випадку фенолу одразу ж утворюється темно-фіолетове забарвлення.

У випадку інших фенольних сполук відтінки забарвлення можуть суттєво відрізнитись (див. рис. 1.12). Хоча реакція з солями феруму(3+) все одно використовується для якісного їх визначення, зокрема:

– пірокатехін при взаємодії з FeCl_3 утворює смарагдово-зелене забарвлення.

– резорцин з додаванням FeCl_3 утворює характерну кольорову реакцію темно-фіолетового забарвлення, яке потім переходить у чорне забарвлення.

– гідрохінон з FeCl_3 забарвлює розчин у зелений колір, після чого, швидко змінює забарвлення на жовте, через окислення гідрохінону в хінон.

Але якщо реакцію провести трішки інакше, можна отримати зовсім інше забарвлення. Наприклад: приготувати концентрований розчин гідрохінону у воді, нагріти його і додати до нього декілька краплин FeCl_3 , концентрація якого приблизно 3%. Тоді, суміш забарвлюється у червоний колір. Якщо дати розчину охолонути, можна спостерігати випадання кристалів хінгідрона у вигляді голок.

– пірогалол з додаванням FeCl_3 утворює червоне забарвлення. Також, для того, щоб зробити якісну реакцію на пірогалол, ми можемо додати до нього $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, в результаті чого, з'явиться характерне для цієї реакції червоно-фіолетове забарвлення, яке при нагріванні ставатиме інтенсивнішим [7].

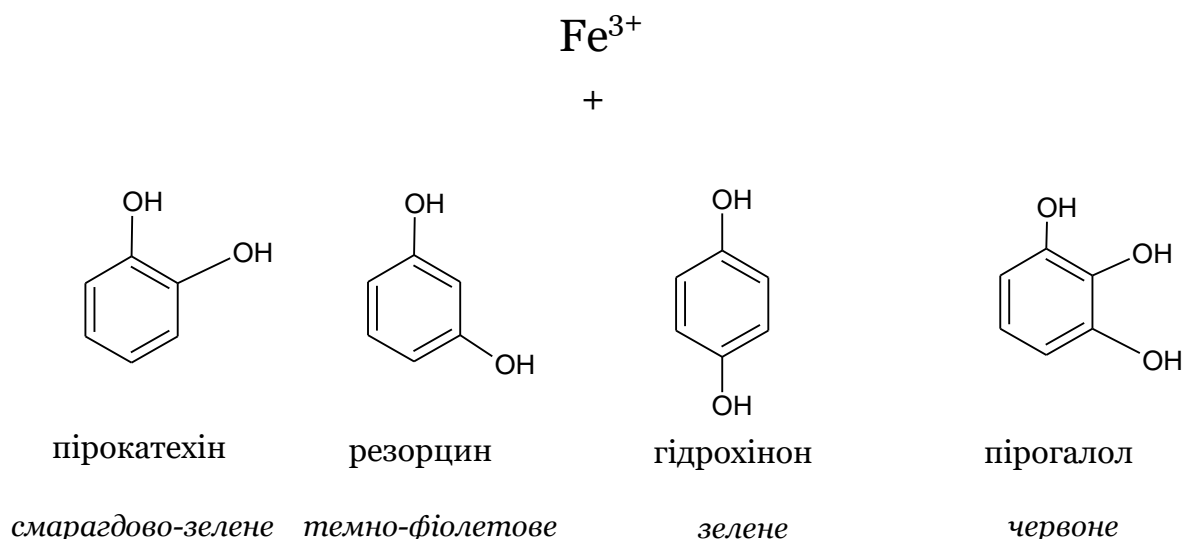


Рис.1.12. Аналітичні ефекти кольорової реакції фенольних сполук із солями феруму(3+)

Це пояснюється різницею у будові молекул фенольних сполук та, відповідно, різною електронною будовою утворених комплексних йонів. Саме ця різниця у електронній структурі визначає різну взаємодію із електромагнітним випроміненням у видимій частині спектру – причину появи кольору певних відтінків.

Забарвлення комплексних сполук Феруму(3+) з фенольними сполуками залежить не тільки від будови молекул фенолів, але також і від розчинника. Відомо, що забарвлення багатьох фенольних сполук при додаванні розчину ферум(III) хлориду у водних та спиртових розчинах не виникає, або має недостатню інтенсивність. У той же час, у піридиновому розчині більшість фенолів та споріднених речовин (нафтолів тощо) утворюють інтенсивно забарвлені сполуки різних відтінків, що надає можливість ідентифікувати їх більш чітко. У якості реактиву застосовують хлороформний розчин ферум(III) хлориду: 1 г безводного FeCl_3 розчиняють у 100 мл чистого (без домішок етанолу) хлороформа. Для розчинення фенолу, який визначають також використовують чистий хлороформ. До утвореного хлороформного розчину фенольної сполуки додають 2-3 краплини хлороформного розчину ферум(III) хлориду, після цього додають 3 краплини чистого піридину і перемішують.

Колір, у який забарвлюється розчин, фіксують негайно, оскільки його інтенсивність і відтінок можуть суттєво змінюватись протягом кількох хвилин. За кольором визначають фенольну сполуку (винятками – сполуками, які не утворюють забарвлених продуктів реакції є пікринова кислота, гідрохінон, деякі фенол- та нафтолсульфокислоти, тирозин, п-оксифенілгліцин тощо) [30, с. 402-403].

Спектральні властивості різних фенольних сполук з ферумом досліджувались і раніше. Зокрема, увагу звертали не лише на візуально помітний колір речовин, але і на довжину хвилі максимуму поглинання, відносну інтенсивність забарвлення та його стабільність у часі. Узагальнені результати за деякими фенольними сполуками можна побачити у таблиці 1.1. З цих результатів видно, що більшість комплексних сполук різних фенолів з ферумом мають свої індивідуальні особливості, хоча вони і не різняться між собою дуже сильно.

Слід зазначити, що йони Fe^{2+} також здатні виступати у якості центральних йонів, утворюючи координаційні сполуки з фенолами. Але вони відомі не для усіх фенольних речовин, а лише для деяких. Зокрема, найбільш відомою є взаємодія катіонів Феруму(2+) з дубильними речовинами (танінами, галовою кислотою тощо). Аналітичні ефекти цих реакцій досить подібні, тобто спектральні характеристики утворених комплексних сполук схожі.

Результати проведеного дослідження [8] засвідчили, що склад комплексів катіонів феруму з дубильною кислотою у кислому середовищі ($pH \approx 2,2$) однаковий для катіонів Ферум(2+) та Ферум(3+) і становить 1:1 з дубильною кислотою. У лужному середовищі ($pH = 9$, карбонатний буферний розчин) склад комплексної сполуки дубильної кислоти з катіонами Ферум(2+) виражався відношенням $Fe:дубильна\ кислота = 1:3$, а у випадку комплексу з йонами Ферум(3+) – відношенням 1:1. У зв'язку із залежністю складу комплексів від значення pH розчину, стехіометрія комплексів дубильної кислоти з йонами Феруму була перевірена в буферних розчинах методом мольних співвідношень.

Таблиця 1.1.

Спектральні характеристики комплексних сполук феруму(III) з деякими фенолами [7]

Фенольна сполука	λ_{\max} , нм	Відносна інтенсивність	Колір	Стабільність кольору	$t_{\text{абс}}$, С°
Фенол	558	10	синьо-фіолетовий	Нестабільний	0
о-крезол	590	6	синій	Нестабільний	-20
м-крезол	555	7	червоно-фіолетовий	Стабільний	25
п-крезол	575	4	синій	Нестабільний	0
о-хлорофенол	570	10	синій	Нестабільний	0
м-хлорофенол	540	10	червоно-фіолетовий	Стабільний	25
п-хлорфенол	565	11	синій	Нестабільний	0
2,4-дихлорофенол	565	8	синій	Нестабільний	0
о-бромфенол	540	11	синій	Нестабільний	0
о-йодфенол	570	7	синій	Нестабільний	0
о-гідроксибензойна кислота	530	30	червоно-фіолетовий	—	25

Було визначено що реакція між дубильною кислотою і Fe(III) в карбонатному буферному розчині призводить до утворення жовто-зеленого комплексу, а реакція між дубильною кислотою і Fe(II) в карбонатному буферному розчині – до утворення комплексу пурпурного кольору. На рис. 1.13. показано спектри поглинання обох комплексів у видимій області, включаючи дрібні піки в діапазоні довжин хвиль 400-450 нм і широкі піки з центром при 500 нм. Не дивлячись на значно більшу величину світлопоглинання комплексів

в ультрафіолетовій області спектру, поглинання комплексів при 500 нм було вибрано для визначення комплексних співвідношень компонентів, щоб уникнути впливу власного поглинання дубильної кислоти в ультрафіолетовій ділянці ($\lambda_{\max} = 274$ нм).

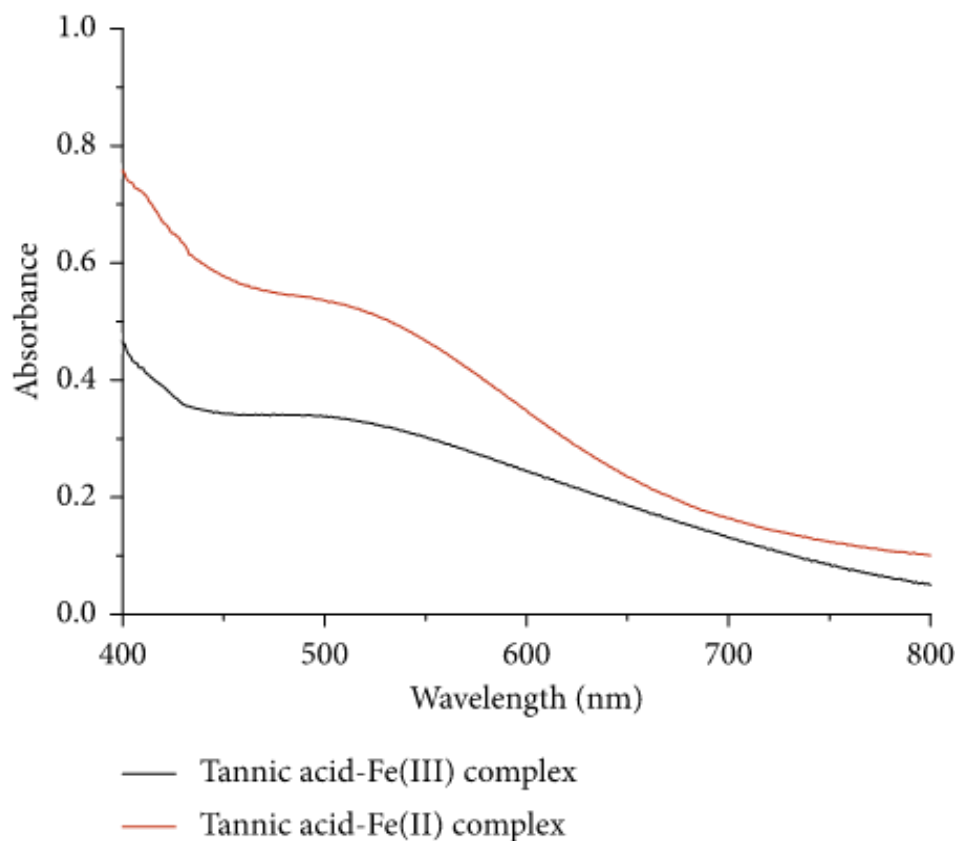


Рис. 1.13. Спектри поглинання комплексних сполук Феруму(2+) та Феруму(3+) з дубильною кислотою за рН=9 [8]

Таким чином, можна зробити висновок, що фенольні сполуки можуть утворювати комплекси не лише з катіонами Феруму(3+), але і з іншими катіонами, зокрема катіонами Ферум(2+). Властивості цих комплексів досить подібні, хоча і мають певні відмінності як у складі, так і у певних властивостях. Також, очевидно, що параметри середовища можуть суттєво впливати на утворення та стійкість комплексів фенольних сполук з катіонами Феруму різного складу.

1.2. Дослідження складу сполук феруму(3+) з фенолами

Висока інтенсивність забарвлення комплексних сполук Феруму(3+), що містять у якості лігандів молекули, які мають фенольні функціональні групи, обумовила використання реакції їх утворення у якості якісної аналітичної реакції.

Завдяки доступності та простоті виконання реакція солей феруму(III) з фенолами широко використовується не стільки у практиці наукових досліджень (хоча і в них теж), але і в практиці навчання хімії – для якісного визначення фенолу та його похідних при вивченні відповідної теми.

Методика викладання шкільного курсу хімії передбачає обов'язкове вивчення реакції між фенолом та розчином ферум трихлориду у темі «Оксигеновмісні органічні сполуки», яка наразі вивчається у 10-х класах як профільного рівня вивчення хімії, так і рівня стандарту. Ця реакція пропонується однією з головних для якісного визначення фенолу у розчині [2;40;36].

Зазвичай реакції, які наводяться у шкільних підручниках, є досконально вивченими і не допускають різноманітних трактувань механізму їх перебігу, умов проведення, складу реагентів та продуктів тощо. Але не у цьому випадку.

Опис реакції між ферум(III) хлоридом та фенолом у підручниках та методичних посібниках з хімії можна охарактеризувати як надзвичайно різноманітний. Розбіжностей не виникає хіба що при описанні методики проведення реакції та її аналітичного ефекту – виникнення темно-фіолетового (фіалкового) забарвлення. Що стосується формули сполуки, яка обумовлює фіолетове забарвлення розчину, та рівняння реакції її утворення, то існує низка підходів, які можна розподілити на декілька груп:

а) формула сполуки $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3$, а реакція утворення: $\text{FeCl}_3 + 3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} = \text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3 + 3\text{HCl}$ [29];

б) формула сполуки $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})_3]$, а реакція утворення: $\text{FeCl}_3 + 6\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} = [\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})_3] + 3\text{HCl}$ [Ошибка! Источник ссылки не найден.] (див. рис. 1.14);

в) формула сполуки не вказана через її складність, а рівняння реакції не наводиться [19;32; 20; 22; 33; 34; 37].

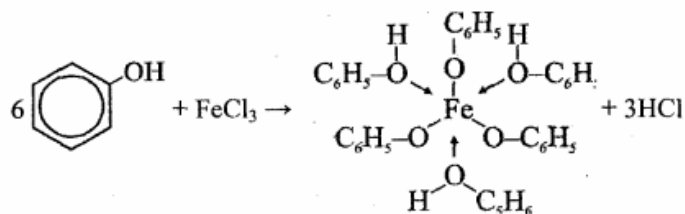


Рис. 1.14. Схема реакції ферум(III) хлориду з фенолом [Ошибка!
Источник ссылки не найден., с. 288]

Цікавий загальний і науково виважений підхід зустрічається у підручнику [21], де мова йде про якісну реакцію з солями феруму(III) як загальну для всіх фенольних сполук. Формул цих сполук не наводиться, але повідомляється, що «забарвлення пояснюється входженням молекул фенолу до координаційної сфери металу з утворенням різних комплексних сполук, а також частковим окисненням фенолів ферумом(III)». Також зазначається, що у випадку фенолу сполука має фіолетове забарвлення, а у випадку інших фенольних сполук – забарвлення залежить від їх природи [21, с. 48].

Подібні трактування наводяться у деяких сучасних українських підручниках [23; 11]: утворюється суміш комплексних сполук (див. рис. 1.15.), у яких у внутрішній сфері комплексу міститься різна кількість хлорид-йонів та фенолят-йонів (очевидно унаслідок поступового заміщення). Також наводяться відомості про те, що «інтенсивність забарвлення розчину посилюється при розбавленні водою, слабшає або повністю зникає при додаванні етанолу» та про забарвлення комплексних сполук феруму(III) з іншими фенольними сполуками.

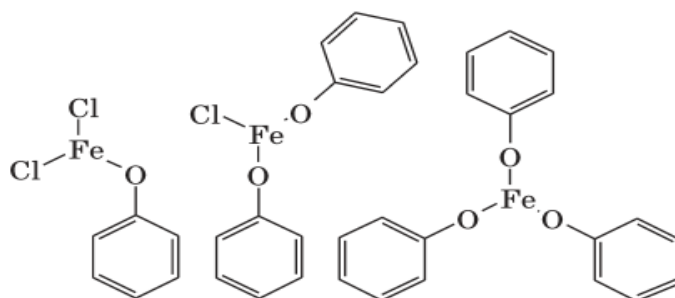


Рис. 1.15. Формули комплексних сполук феруму(III) з фенолом, що обумовлює фіолетове забарвлення розчину [23, с. 137]

У підручниках для студентів закладів вищої освіти також зустрічаються описані вище підходи: зокрема, група «а» [26; 41], група «б» [25] та «в» [39; 38]. Майкл Фрімантл та інші автори уточнюють, що утворення комплексних сполук фіолетового кольору з катіонами Fe^{3+} характерне саме для органічних сполук, які містять енольну функціональну групу [39, с. 454; 38].

Автори дослідження рівноваг реакцій комплексоутворення та протонування похідних фенолів із сполуками Феруму(III) розглядають стехіометрію реакції утворення фенолятних комплексів Феруму(3+) таким чином (див. рис. 1.16):

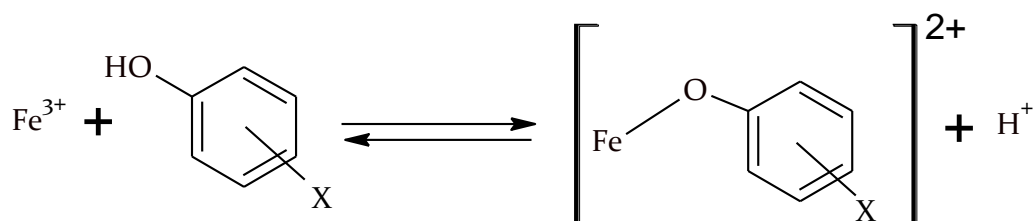


Рис. 1.16. Схема утворення комплексів Феруму(III) з заміщеними фенолами [1]

Можна зробити висновок, що катіон Феруму(3+) депротонує ту частинку із внутрішньої сфери комплексу, яка легше відщеплює протон – молекулу фенолу замість молекули води. Причому будова молекули фенолу (наявність та розташування замісників) може як сприяти цьому процесу, так і перешкоджати йому [1].

Узагальнення результатів спроб встановити склад відповідної фенолятної сполуки Феруму(III) було зроблене ще у 1953 році Теральдом Мьоллером та Річардом Шеллманом [4]. Автори в кінці статті схиляються до думки, що основним забарвленим компонентом у системі «катіони Fe^{3+} – фенол» є частинки складу $[\text{Fe}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]$ (точніше $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]$), які утворюються за реакцією:



Проте самі автори відмічають, що експериментальні дані, отримані різними способами, суперечать одні одному. Наприклад, утворення електронейтрального комплексу $[\text{Fe}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]$ не узгоджується зі спробами його екстрагування слабкополярними органічними розчинниками – очікуваної екстракції не відбувається. Результати термометричного та кондуктометричного титрування надають можливість зробити припущення про існування комплексів катіонів Феруму(3+) з фенолом у мольному співвідношенні 1:3 та 1:6, результати визначення йонної міграції та електропровідності – існування комплексних фенолятних сполук Феруму у формі аніонів (можливо $[\text{Fe}(\text{OC}_6\text{H}_5)_6]^{3-}$ у формі $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{OC}_6\text{H}_5)_6]$), а спектрофотометричні – існування катіонів $[\text{Fe}(\text{OC}_6\text{H}_5)]^{2+}$. Спектральні дослідження системи «фенол – ферум(III) хлорид» також інтерпретуються таким чином, що забарвленою сполукою скоріш за все є $[\text{Fe}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]$. У той же час експерименти з діалізом утворених розчинів вказують на існування досить складних агрегатів, особливо при тривалому стоянні суміші фенолу та солей Феруму(3+) [4]. Таким чином, питання складу забарвлених сполук фенолу з Ферумом(3+) не знайшло свого остаточного розв'язку.

Висновки до розділу 1

1. Фенольні сполуки – органічні речовини, до складу яких входить одна або декілька гідроксильних груп, безпосередньо сполучених з ароматичним ядром – дуже поширений клас органічних речовин. Багато з фенолів мають промислове значення, володіють біологічною активністю, а також дуже поширені у природі.

2. Для будови молекул фенолів характерною рисою є спряження електронних орбіталей атому Оксигену з делокалізованими π -орбіталями ароматичного ядра, що посилює полярність зв'язку у групі O–H і обумовлює переважання кислотних властивостей над основними, можливість утворення координаційного зв'язку атомом Оксигену з атомами металів тощо.

3. Комплексними сполуками називаються складні речовини, у яких частина хімічних зв'язків між компонентами, які здатні існувати самостійно поза

комплексною сполукою, реалізується за донорно-акцепторним механізмом. До складу комплексних сполук входять центральний атом та ліганди, які утворюють стійку внутрішню сферу, та йони зовнішньої сфери (у деяких випадках зовнішня сфера може бути відсутньою).

4. Центральним атомом у комплексних сполуках є, зазвичай йон (або атом) d-елементу (металу), а лігандами – йони або молекули, що містять неметалічні елементи. Центральний атом є акцептором, а ліганди – донорами неподілених електронних пар, що усупільнюються при утворенні координаційного зв'язку.

5. Велика кількість комплексних сполук має інтенсивне забарвлення, що пояснюється взаємодією електромагнітного випромінювання видимої області спектру з електронними структурами внутрішньої сфери комплексних сполук. Тому реакції утворення комплексних сполук дуже часто використовуються для якісного виявлення або кількісного визначення речовин – як центральних атомів, так і лігандів.

6. Катіони Fe^{3+} у якості центральних атомів входять до складу багатьох комплексних сполук, виявляючи координаційне число 6. Для них характерним є утворення координаційних зв'язків з різними лігандами, але одними із найпоширеніших випадків є випадки утворення координаційного зв'язку з оксигеновмісними сполуками.

7. Далеко не всі оксигеновмісні органічні речовини утворюють комплексні сполуки з катіонами Fe^{3+} , і не всі вони мають інтенсивне забарвлення. Здатність утворювати інтенсивно забарвлені комплексні сполуки з йонами Fe^{3+} мають органічні речовини, у яких гідроксильна група приєднується до атому Карбону, який бере участь в утворенні π -зв'язку: енолів та фенолів.

8. Реакція сполук Феруму(3+) з фенолами завдяки інтенсивності забарвлення утворених продуктів реакції використовується для якісного та кількісного їх визначення. Також, ця реакція завдяки доступності речовин та простоті виконання рекомендується до вивчення як у шкільному курсі хімії, так і курсах хімії закладів вищої освіти.

9. Стосовно складу продуктів реакції між фенолом та катіонами Fe^{3+} єдиної думки серед вчених досі немає. Відомо, що інтенсивне забарвлення, яке обумовлює аналітичний ефект цієї реакції, виникає завдяки утворенню комплексних сполук, у яких координаційні зв'язки утворюються катіонами Феруму(3+) та атомами Оксигену, що входять до складу фенольних (а також енольних) функціональних груп.

10. Численні дослідження складу фенольних комплексів Феруму(III) призвели до накопичення суперечливих результатів. Вважається, що між йонами Феруму(3+) та фенольними сполуками виникають кілька різних за складом комплексних сполук загальної формули $[\text{Fe}(\text{Phen})_n]$ (де Phen – йон або молекула фенольної сполуки), а n залежить від багатьох факторів: будови молекули фенольної сполуки, рН середовища тощо. Для сполуки з фенолом прийнято вважати, що $n=3$ (формула фіолетового комплексу $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3]$ або точніше $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3]$), хоча остаточно склад і структура цієї речовини не встановлені.

11. Визначення складу сполук феруму(III) з фенолом та його похідними становить важливу наукову та методичну проблему, оскільки у різних підручниках та посібниках наводяться суперечливі відомості щодо складу продуктів цієї реакції або взагалі спроби уникнути опису її перебігу за допомогою хімічного рівняння.

РОЗДІЛ 2

ВИКОРИСТАННЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНИХ МЕТОДІВ АНАЛІЗУ ДЛЯ ВСТАНОВЛЕННЯ СКЛАДУ СПОЛУК ФЕРУМУ З ФЕНОЛАМИ

2.1. Теоретичні основи спектрофотометричних методів встановлення складу комплексних сполук

Спектрофотометричний метод використовується у випадках, коли в розчині утворюється забарвлений комплекс, який поглинає світло у видимій або ультрафіолетовій області спектра. Даний метод являється найбільш доцільним для встановлення складу комплексних сполук, які мають інтенсивне забарвлення.

Коли ми хочемо використати спектрофотометричний метод аналізу, слід використовувати ті закони, які характерні для цього методу. Найважливішим із всіх законів є закон адитивності оптичної густини, а саме:

$$A_{p-ну} = A_1 + A_2 + \dots + A_n = (\varepsilon_1 \cdot c_1 + \varepsilon_2 \cdot c_2 + \dots + \varepsilon_n \cdot c_n) \times l. \quad [13, \text{с. 115}]$$

Розглянемо застосування комплексних сполук у спектрофотометричному аналізі.

Як нам вже відомо, спектрофотометричний аналіз, який базується на поглинанні світла у видимому, ближньому інфрачервоному та ультрафіолетовому діапазонах, широко використовує забарвлені комплексні сполуки для визначення концентрації речовин у розчинах. Причому це можуть бути як водні так і безводні розчини [13, с. 114-119].

В літературі описана велика кількість різних спектрофотометричних методів дослідження комплексних сполук. Дослідження полягає в визначенні складу, міцності та оптичних характеристик забарвлених комплексних сполук. Для визначення складу комплексних сполук існує ряд методів, застосування яких обмежується, переважно, стійкістю утвореного комплексу. Для визначення складу стійких металокомплексів використовують:

– метод ізобестичної точки;

– метод Гарвея-Менінга.

Для визначення нестійких металокомплексів:

- метод прямої лінії (метод Асмуса);
- метод ізомолярних серій;
- метод молярних співвідношень (метод насичення);
- метод зсуву рівноваги.
- метод Бьєрума;
- титриметричний метод;
- метод ізобестичної точки;
- метод відношення нахилів;
- обмежено-логарифмічний метод;
- метод відносного виходу (метод Старіка та Барбанеля).

Попередній аналіз літературних джерел призвів до висновку, що сполуки феруму(3+) з фенолами є досить нестійкими, цілком можливо, що інтенсивне забарвлення цих сполук може належати не одній сполуці, а кільком сполукам близьким за хімічним складом. Отримати цю комплексну сполуку у кристалічному стані з кількох причин є неможливим, тому досліджувати її склад та властивості можна виключно у розчині. Для вибору методу практичного дослідження слід ознайомитись із короткою характеристикою перелічених вище методів дослідження комплексних сполук у розчинах.

Метод прямої лінії або як ще його називають **метод Асмуса** застосовують для дослідження складу нестійких одноядерних металокомплексів (MR_n), при умові, що вихідні компоненти світла не поглинають, а поглинають тільки комплексні йони.

Застосовуючи закон діючих мас та основний закон поглинання, Асмус довів, що величина, зворотна поглинанню, що спостерігається, $(1/A)$ прямопропорційна величині, оберненій об'єму розчину ліганду в степені, який дорівнює стехіометричному коефіцієнту при ліганді $(1/V_R^n)$.

Для практичного здійснення дослідження комплексних сполук цим методом готують серію розчинів: до постійного об'єму вихідного розчину солі

металу додають різні об'єми розчину ліганду та доводять загальний об'єм розчину до постійного значення. Потім, вимірюють поглинання отриманих розчинів та будують графічні залежності величини $1/A$ від величини $1/V_R^n$, задаючи різні значення величини n . Тільки у випадку істинного значення n зазначена вище залежність прийме вигляд прямої лінії [14, с.10-11]

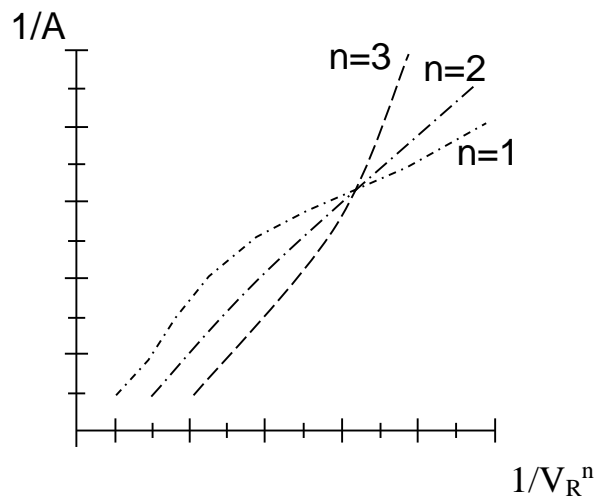


Рис. 2.1. Графічна залежність $1/A=f(1/V_R^n)$ при дослідженні комплексних сполук методом Асмуса

Аналіз графічних залежностей, наведений на рис.2.1. призводить до висновку, що склад внутрішньої сфери комплексу може бути описаний формулою $[A(L)_2]$, тобто внутрішня сфера комплексу містить два ліганди.

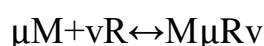
До переваг методу прямої лінії слід віднести здатність правильного визначення складу комплексної сполуки в умовах, коли концентрація вихідних речовин (лігандів та центральних йонів) визначені неточно або навіть взагалі невідомі; можливість роботи з забрудненими препаратами (за умови, що домішки не утворюють комплексів з компонентами основної реакції); простоту виконання.

Найбільш розповсюдженим методом визначення складу комплексних сполук є метод Остромисленського-Жоба (*метод ізомолярних серій*).

Принцип методу: мольні співвідношення йону металу і ліганду змінюють від 0 до 1, при цьому зберігаючи постійну загальну концентрацію $C = C_L + C_M$, та вимірюють оптичне поглинання утворених розчинів різного складу [17].

Ізомолярною називають серію розчинів з постійною сумарною концентрацією реагуючих компонентів: металу (M) та реагента (R) але з різними співвідношеннями їх концентрацій C_R/C_M .

Реакцію утворення металокомплексу можна описати таким чином:



Для визначення складу металокомплексу готують розчин кожного із компонентів з однаковою молярною концентрацією та змішують їх в антибатних співвідношеннях (найчастіше це від 1:9 до 9:1), зберігаючи незмінним об'єм розчину ($V_M + V_R = \text{const}$), та як наслідок, суму загальних молярних концентрацій металу та ліганду ($C_M + C_R = \text{const}$). Концентрація металу в серії розчинів буде $C_M = C(1-x)$, а концентрація ліганду: $C_R = Cx$, де x – мольна доля ліганду в суміші «метал-ліганд».

Максимальне світлопоглинання матиме розчин, в якому вміст утвореної комплексної сполуки найбільший. Об'ємне співвідношення компонентів ізомолярної серії, якому належить максимум поглинання, відповідне стехіометричному співвідношенню реагуючих речовин. Вимірявши світлопоглинання приготовлених розчинів, будують графік залежності світлопоглинання від об'ємного співвідношення компонентів ізомолярної серії. Графічно, положення екстремуму знаходять провівши дотикову лінію через початкові точки обох віток кривої, продовжуючи їх до перетинання. Екстраполяційна точка перетину цих прямих відповідає екстремуму на ізомерній кривій.

Відношення стехіометричних коефіцієнтів μ та ν при іоні металу та ліганду в комплексній сполуці знаходять завдяки рівнянню:

$$\frac{\nu}{\mu} = \frac{x}{1-x}$$

Значення x та $(1-x)$ знаходять із графіка.

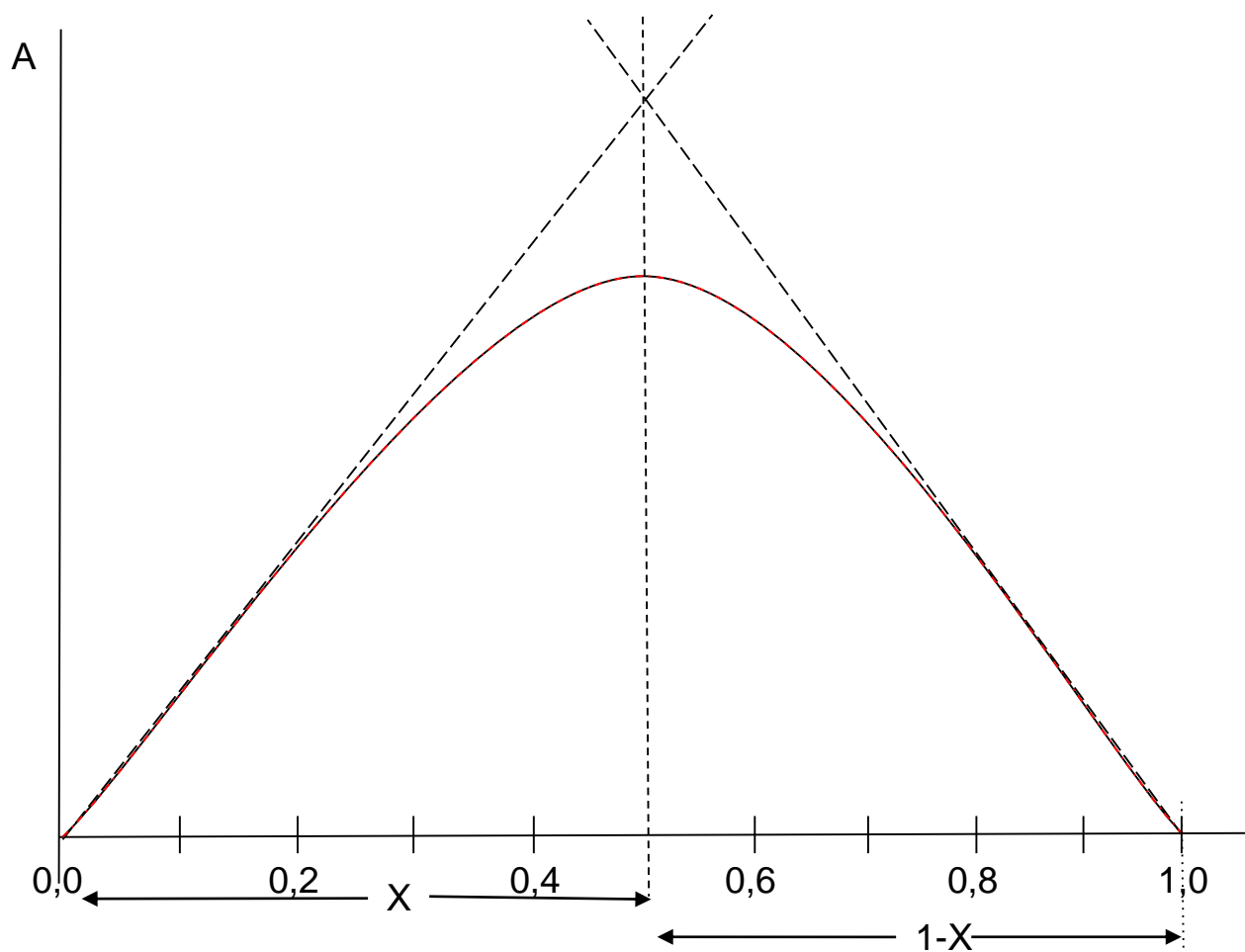


Рис. 2.2. Графічна залежність величини світлопоглинання від молярних співвідношень центрального атому та лігандів у методі ізомолярних серій

Наприклад, із графіка, наведеного на рис. 2.2. можна зробити висновок, що склад комплексної сполуки може бути описаний як $[A(L)]$, оскільки максимум світлопоглинання припадає на розчин із молярним відношенням «центральный атом:ліганд» рівним 1:1.

В досліджуваній системі повинен утворюватися комплекс тільки одного виду. Вимірювання світлопоглинання проводять при постійних значеннях йонної сили, температури та рН розчинів, задля того, щоб забезпечити постійне значення умовної константи стійкості комплексу, $\beta_{ум} = \text{const}$. рН-буферний розчин та фоновий електроліт підбирають таким чином, щоб у системі були відсутні конкуруючі реакції, тобто, щоб кожна з реагуючих частинок знаходилася в реакційній суміші тільки в одній формі.

Однак, і при цих умовах метод ізомолярних серії як графічний метод визначення складу металокомплексу не завжди виявляється ефективним, оскільки зовнішня форма ізомолярної кривої залежить від стійкості утвореного комплексу, концентрації реагуючих речовин та величини стехіометричних коефіцієнтів. Чим ближче до краю діаграми максимум, тим його гірше можна розрізнити, та помилки визначення зростають [14, с.6-9]

Метод молярних співвідношень (метод насичення) є найбільш розповсюдженим методом дослідження стійких комплексів. Суть методу закладається у встановленні залежності величини світлопоглинання розчину від співвідношення концентрації одного з компонентів до концентрації другого компонента, при цьому концентрацію другого компоненту підтримують постійною. Наприклад, в серії розчинів концентрація металу залишається постійною, а концентрація ліганду змінюється. При побудові залежності світлопоглинання від співвідношення концентрації ліганду до концентрації металу отримаємо криву насичення.

Вигляд кривої насичення залежить від стійкості комплексу: для стійких металокомплексів спостерігаємо чітко виражений злам, для нестійких комплексів відбувається згладжування зламу.

Принцип методу: готують серію розчинів, в яких концентрація одного компонента (зазвичай C_M) зберігається сталою, а всі інші змінюються. Поглинання розчинів вимірюють при найбільш придатній довжині хвилі та будують графік в координатах поглинання розчинів: відношення змінної величини концентрації компонентів до сталої концентрації компонента. Якщо в системі утворюється тільки один стійкий комплекс, який селективно поглинає світло, то з підвищенням мольного відношення його поглинання підвищується приблизно лінійно, а потім стає постійним. В найпростішому випадку, при утворенні тільки одного комплексу складу ML , мольна доля комплексу

$$\Phi_{ML} = \frac{[ML]}{C_x} = \frac{E}{E_{ex}}$$

Метод зсуву рівноваги застосовують для дослідження складу моноядерних комплексних сполук. Цей метод застосовують також для визначення складу одноядерного комплексу при ступінчастому комплексоутворенні. Якщо дослід проводять з постійною концентрацією компонента М в умовах великого надлишку змінної концентрації реагента $R(C_R \gg C_M)$, коли різниці між загальною рівноважною концентрацією реагента можна знехтувати, то графік для визначення n можна побудувати в координатах:

$$\lg \frac{A}{A_{\text{пр}} - A} - \lg C_R$$

Також цей метод застосовують для визначення складу одноядерного комплексу при ступінчастому комплексоутворенні [18].

Методом Бьєррума переважно застосовується для визначення стійкості комплексних сполук, дослідження різноманітних рівноваг у їх розчинах. Методом Бьєррума можна досліджувати системи зі ступінчастим комплексоутворенням, якщо ліганди здатні протонуватися (передбачається, що константи протонування відомі) та комплекс з максимальним числом лігандів селективно поглинає при обраній довжині хвилі. При виявленні константи стійкості необхідно, знати склад комплексів, які утворюються.

Принцип методу полягає у тому, що готують серію розчинів, в яких молярна концентрація центрального атому C_M та молярна концентрація лігандів C_L залишаються постійними, причому C_L в рази більший за C_M , а рН розчинів змінюється. Вимірюють поглинання розчинів і будують графік залежності поглинання від логарифму концентрації вільного ліганду.

Умови застосування методу зводяться до наступного: максимальне число лігандів в комплексі не повинно перевищувати 2 (можливо 3) і при обраній довжині хвилі значно поглинати світло повинен тільки комплекс з максимальним координаційним числом. Якщо $n=1$, то в розчині можуть бути присутніми й інші світлопоглинальні компоненти реакції.

Титриметричний метод застосовують для визначення складу найпростіших одноядерних комплексних сполук. Крива спектрофотометричного

титрування (титриметрична крива) являється простою модифікацією діаграми: «склад – оптична густина» і за фізичним змістом аналогічна кривій насичення.

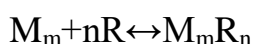
Титриметричний метод може бути застосований для реакцій комплексоутворення, які мають константи рівноваги не менше 100, а також при умові, що світлопоглинання реагуючих компонентів або взагалі відсутнє, або однакове для всіх трьох компонентів системи. Метод дуже зручний для дослідження продуктів реакції комплексоутворення, які протікають з великою швидкістю, проте вимагає застосування спеціального обладнання.

Метод ізобестичної точки застосовують для визначення міцних моноядерних комплексних та хелатних комплексів, коли світло поглинають усі компоненти розчину.

Якщо комплекс не дуже міцний, то ізобестична точка спостерігається нечітко і визначення складу за кривими світлопоглинання стає менш надійним.

На графіку залежності оптичної густини від складу ізомолярного розчину при довжині хвилі ізобестичної точки спостерігається плавний перехід від однієї прямолінійної ділянки до іншої. В такому випадку точку перетину, яка встановлює склад комплексу, знаходять екстраполяцією прямолінійних ділянок до взаємоперетину.

Метод відношення нахилів або метод Гарвея-Менінга застосовують для дослідження різних реакцій, в результаті яких утворюється один достатньо стійкий комплекс. Частіше за все такі реакції відбуваються між двома безбарвними компонентами M та R і супроводжуються утворенням забарвлення продукту M_mR_n :



Дослід проводять двома серіями. В першій серії початкова концентрація реагенту C_R зберігається постійною та значно більшою, ніж концентрація компоненту M, яку беруть різною: $C_R \gg C_M$.

Похибка вимірювання цього методу тим більша, чим меншою буде стійкість комплексу. Для аналізу малостійких комплексів, особливо при

ступінчатому комплексоутворенні, метод відношення нахилів взагалі не прийнятий.

Обмежено-логарифмічний метод застосовують для визначення складу малорозчинних моноядерних комплексних сполук. Заснований на утворенні логарифмічної залежності оптичної густини розчину від концентрації одного з компонентів. Метод ґрунтується на використанні закону діючих мас до найпростішої реакції комплексоутворення.



Метод відносного нахилу (метод Старіка та Барбанеля) заснований на використанні рівняння алгебраїчної суми стехіометричних коефіцієнтів реакції, яка характеризує склад рівноважної суміші в точці максимального відносного виходу (максимального відношення концентрації продукту реакції до змінної початкової концентрації однієї з реагуючих речовин). Даним методом можна визначити склад комплексних сполук, які утворюються за будь-яким стехіометричним рівнянням.

Перевагами цього методу є:

- можливість використати його до систем, які описуються будь-якими стехіометричними рівняннями;
- відсутність яких-небудь обмежень та припущень, пов'язаних зі стійкістю утвореного комплексу;
- відсутність обмежень при виборі інтервалу концентрацій реагентів;
- можливість встановлення складу комплексної сполуки за відсутності даних про концентрації речовин у вихідних розчинах, оскільки достатньо лише підтримувати постійність початкової концентрації однієї речовини та знати концентрацію іншої речовини.

Для практичного дослідження складу та оптичних властивостей системи «Fe³⁺–фенол» ми вирішили використати найбільш розповсюджений метод дослідження комплексних сполук у розчинах – метод ізомольарних серій.

2.2. Практичне дослідження складу та властивостей сполук Феруму(3+) з фенолом

В ході практичного дослідження перебігу реакції між катіонами Fe^{3+} та фенолом ми зробили спробу як особисто перевірити деякі дані, що зустрічались у різних наукових джерелах, так і провести власну спробу визначення складу утвореного забарвленого у фіолетовий колір комплексу феруму(3+) з фенолом.

2.2.1. Дослідження реакції Феруму(3+) з фенолом якісного характеру

Перед проведенням кількісних досліджень складу комплексної сполуки феруму(III) з фенолом, нами була здійснена низка якісних експериментів, спрямованих на попереднє визначення факторів, що можуть впливати на перебіг даної реакції, встановлення рівноваги в ній тощо. Для проведення якісних реакцій нами використовувався розчин фенолу концентрацію близько 2% та розчини солей Феруму концентрацією близько 0,1 моль/дм³.

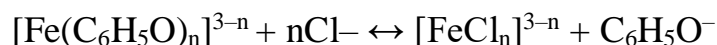
Дослід 1. Взаємодія розчину фенолу з розчинами різних солей Феруму(3+)

У три пробірки помістили розчини солей Феруму: FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. До кожного із цих розчинів додали розчин фенолу. В усіх трьох випадках спостерігалась поява фіолетового забарвлення приблизно однакової інтенсивності. Цей дослід засвідчив, що реакція утворення фенольних комплексів феруму(III) відбувається як з аквакованими йонами Феруму(3+) (у розчині $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, де комплексоутворення фактично відсутнє і у реакцію вступали $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$), так і з комплексними йонами Феруму(3+) – $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{OH}_2)_{(5-x)}\text{Cl}_x]^{(2-x)}$ та $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{OH}_2)_{(5-2x)}(\text{SO}_4)_x]^{(2-2x)}$. Фактично, результат експерименту засвідчив, що фенольні комплекси феруму(III) є більш міцними за його хлоридний та сульфатний комплекси, тому для проведення якісної реакції з фенолом можна використовувати розчин будь-якої солі феруму(III), а рекомендація використовувати розчин ферум(III) хлориду ґрунтується, скоріш за все, на доступності т хорошій розчинності цієї солі, і, можливо, дещо більшій її стійкості до гідролізу у водних розчинах.

Дослід 2. Перевірка стійкості комплексних сполук феруму(III) із фенолом

У пробірці змішали по 2 мл розчинів ферум(III) хлориду та фенолу. Утворений розчин фіолетового кольору розділили на чотири пробірки. У першу пробірку додали краплину розчину натрій фториду, у другу – тартратної (винної) кислоти, у третю – калій тіоціанату, а у четверту – кілька кристаликів калій хлориду. У перших двох пробірках розчин знебарвився, у третій – змінив забарвлення на червоне, а у четвертій інтенсивність забарвлення дуже зменшилась.

Результати цього випробування засвідчили, що комплекси фенолу з Fe^{3+} є досить нестійкими – легко руйнуються у присутності лігандів, що утворюють більш стійкі комплексні сполуки, а надлишок хлорид йонів може суттєво змістити рівновагу у бік руйнування фенольного комплексу:



Дослід 3. Перевірка впливу рН на стійкість комплексних сполук феруму(III) із фенолом

У пробірці змішали по 2 мл розчинів ферум(III) хлориду та фенолу. Утворений розчин фіолетового кольору розділили на дві пробірки. У першу пробірку поступово по краплинах додавали розчин перхлоратної кислоти, у другу – натрій гідроксиду. У обох пробірках забарвлення зникло досить швидко, а у другій пробірці з'явився бурий осад. Це засвідчило, що фенольний комплекс феруму(III) стійкий у досить вузькій області шкали рН – у слабкокислому середовищі. Цікавим фактом було те, що при поступовій нейтралізації знебарвлених розчинів (розбавленим розчином амоніаку у випадку кислого розчину, та розбавленим розчином перхлоратної кислоти у випадку лужного) забарвлення не відновилось.

Повторення експерименту із використанням інших кислот та основ призвело до аналогічних результатів.

Дослід 4. Перевірка стійкості комплексних сполук феруму(III) із фенолом до нагрівання

У пробірці змішали по 2 мл розчинів ферум(III) хлориду та фенолу. Утворений розчин поступово нагрівали, при цьому фіолетове забарвлення

поступово зменшувало інтенсивність до повного зникнення. Після охолодження розчину фіолетове забарвлення частково відновилося. Результати досліду можна пояснити тим, що нагрівання зрушувало рівновагу у бік руйнування комплексу, що свідчить про екзотермічний ефект реакції його утворення, а значне зменшення інтенсивності забарвлення після охолодження можна пояснити окисненням частини фенолу катіонами Fe^{3+} , що призвело до зменшення концентрації як фенолу, так і самих йонів Fe^{3+} .

Дослід 5. Взаємодія фенолу з катіонами Fe^{2+}

До 1 мл розчину ферум(II) сульфату додали 1 мл розчину фенолу – забарвлення розчину не змінилось. Не дивлячись на те, що поліфенольні сполуки на кшталт галової кислоти утворюють з катіонами Fe^{2+} комплексні сполуки, що мають подібне забарвлення до сполук Феруму(3+) з фенолами, з простими фенолами така реакція не відбувається. Це також означає, що при наступних наших дослідженнях на можливу присутність у системі катіонів Fe^{2+} можна не зважати.

Дослід 6. Екстрагування фенольних комплексів Феруму(3+) органічними розчинниками

У пробірці змішали по 2 мл розчинів ферум(III) нітрату та фенолу. Утворений розчин фіолетового кольору розділили на чотири пробірки. У першу пробірку додали 2 мл 3-метилбутан-1-олу (ізоамілового спирту), у другу – 3-метилбутил етаноату (ізоамілацетату), у третю – бензену, а у четверту – трихлорметану (хлороформу). Вміст пробірок струшували, а потім залишали у спокої до розшарування. У результаті отримали повне зникнення фіолетового забарвлення розчину у першій, другій та четвертій пробірках, а у третій пробірці забарвлення суттєво ослабло. Органічний шар у жодній з пробірок не забарвився у фіолетовий колір, та і взагалі не змінив забарвлення. Це свідчить про те, що екстракції забарвленої комплексної сполуки фенолу з ферумом(3+) не відбувається жодним із використаних органічних розчинників. Оскільки всі вони слабо полярні (окрім, відносно полярних молекул ізоамілового спирту), то відсутність екстракції може свідчити про те, що фіолетові фенольні комплекси

мають заряд – очікуваний електронейтральний комплекс $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3]$, або точніше $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3]$, мав би у таких умовах екстрагуватись органічним розчинником за аналогією з багатьма подібними органометалічними комплексами, зокрема $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$, точніше – $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_3(\text{SCN})_3]$.

Зникнення забарвлення можна пояснити екстрагуванням у органічний шар самого фенолу, що різко змістило рівновагу у бік руйнування фенольних комплексів. Лише бензен не зруйнував ці комплекси повністю, можливо через те, що розчинність фенолу у ньому майже така сама, як і фенолу у воді, і набагато нижча, ніж розчинність фенолу у інших використаних розчинниках.

Результати якісних досліджень надали можливість визначити умови проведення кількісного експерименту, а також стали джерелом додаткових відомостей щодо формування остаточних висновків щодо складу фенольних комплексних сполук.

2.2.2. Спектрофотометричне дослідження складу фенольних комплексів Феруму(3+) та умов їх утворення

Для встановлення складу забарвленої у фіолетовий колір комплексної сполуки фенолу з катіонами Fe^{3+} нами була проведена серія дослідів із використанням спектрофотометру UV-1100.

Перший експеримент було проведено з метою визначення максимуму поглинання фенольного комплексу феруму. Для цього було приготовлено 0,01 М розчини ферум(III) нітрату та фенолу. У кювети з товщиною поглинального шару 10,03 мм було внесено по 2 мл розчину ферум нітрату. Потім у першу кювету додали 2 мл розчину фенолу (досліджуваній розчин), а у другу – 2 мл дистильованої води (розчин порівняння). Потім вимірювалась оптична густина досліджуваного розчину за розчином порівняння у діапазоні хвиль 400...900 нм. Спочатку довжину хвилі змінювали з кроком у 50 нм, а потім у області максимуму світлопоглинання крок зменшували до 10, 5 і, нарешті, 2 нм. Дослідження в ультрафіолетовій області не проводили через те, що фенол сильно флуоресцює в ультрафіолетових променях, тому результати могли бути дуже неточними. Результати дослідження були нанесені на графік (див. рис. 2.3) і за

ними визначено довжину хвилі світла, яке максимально поглинається фенольним комплексом ($\lambda_{\max} = 552 \pm 2$ нм).

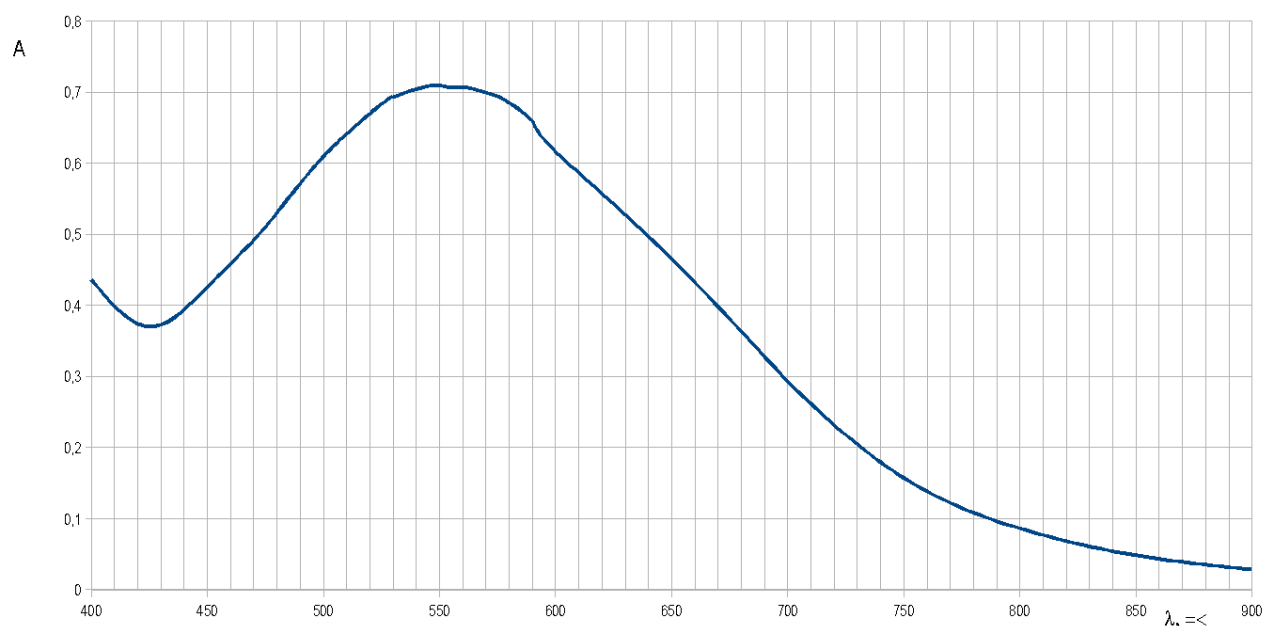


Рис. 2.3. Крива світлопоглинання фенольного комплексу Феруму

Отриманий результат практично ідеально збігається із літературними даними. Подальші спектрофотометричні дослідження, пов'язані із вмістом фенольного комплексу феруму ми будемо вести за довжини хвилі 550 нм. Також було помічено, що оптична густина розчину фенольного комплексу зростає протягом 1-2 хвилин після змішування, після чого її зміна стає дуже повільною. У якості робочої гіпотези ми прийняли ту, що встановлення рівноваги у системі Fe^{3+} –фенол встановлюється у межах 2 хвилин, а потім рівновага зрушується внаслідок побічних процесів (окиснення, гідролізу, утворення багатоядерний комплексних сполук тощо), про що є теж згадки у літературі.

Склад фенольного комплексу феруму ми досліджували методом ізомольних серій. Для цього було приготовлено розчини ферум(III) нітрату ($c=0,01$ моль/дм³) та фенолу.

Приготування розчину $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$:

Наважку Ферум(III) нітрат наонагідрату масою 0,808 г розчиняють у дистильовані воді у мірній колбі об'ємом 200 см³. Після повного розчинення,

додали невелику краплину концентрованої HNO_3 для зменшення гідролізу солі. Вимірюємо значення рН утвореного розчину за допомогою рН-метру: він становив 2,15.

Приготування розчину Фенолу: зважуємо наважку кристалів фенолу 0,188 г і доводимо у мірній колбі об'ємом 200 см^3 дистильованою водою до мітки.

Для побудови ізомолярної серії вихідні розчини змішують у різних співвідношеннях, але таким чином, щоб сумарна кількість моль реагентів залишалась сталою.

Оскільки у катіонів Феруму є власне поглинання, адже вони забарвлені, хоча і в іншій області діапазону, у якості розчину порівняння ми обрали розчин солей Феруму, щоб урахувати їх власне забарвлення. Вибір саме ферум(III) нітрату у якості джерела катіонів Феруму(3+) обумовлений відсутністю у їх розчинах комплексоутворення з аніонами, на відміну від розчинів хлориду чи сульфату феруму(III).

Розчин порівняння готують таким чином: в кювету за допомогою градуйованих піпеток вносять таку ж кількість 0,01 М розчину ферум(III) нітрату, як і у досліджуваній розчин, і додають такий же об'єм дистильованої води, як і об'єм розчину фенолу у досліджуваній розчин. Оскільки об'єм кювет з товщиною поглинального шару становив 4 см^3 , то сума об'ємів вихідних розчинів, використаних для приготування досліджуваного розчину та розчину порівняння, також завжди дорівнювала 4 см^3 .

Визначають час, необхідний для встановлення рівноваги, прослідкувавши за зміною оптичної густини. Усі розчини, що готують під час дослідження, слід витримувати протягом визначеного часу для встановлення рівноваги. У нашому випадку, ми прийняли час рівний 2 хвилинам.

Як тільки встановлюється рівновага, вимірюють оптичну густину розчинів при декількох значеннях довжині хвиль. Розчином порівняння виступає сіль металу відповідного розбавлення.

Будують графічну залежність у координатах оптична густина розчину (А) – склад розчину (співвідношення Fe:фенол) і за положенням максимуму роблять

висновки стосовно складу комплексу, що утворився в розчині. Якщо в розчині домінує один досить стійкий комплекс (чіткий максимум), то на підставі одержаних даних можна навіть розрахувати наближене значення константи його утворення.

Склад розчинів ізомолярної серії та спосіб їх приготування наведено у таблиці 2.1.

Табл. 2.1

Приготування серії розчинів для фотометрії (метод ізомолярних серій)

№	Співвідношення Fe:фенол	Кількість солі металу, С _М 0,01М, мл	Кількість ліганду, С _Л 0,01М, мл
1	1:12	0,3	3,7
2	1:9	0,4	3,6
3	1:7	0,5	3,5
4	1:6	0,58	3,45
5	1:5	0,66	3,35
6	1:4	0,8	3,2
7	1:3	1	3
8	1:2	1,3	2,7
9	1:1	2	2
10	2:1	2,3	1,7
11	3:1	3	1
12	7:1	3,5	0,5

У результаті дослідження були отримані наступні результати (табл. 2.2.)

На основі отриманих даних був побудований графік залежності оптичної густини від молярного співвідношення компонентів комплексної сполуки у розчині (рис. 2.4.):

Таблиця 2.2

Залежність оптичної густини розчину від співвідношення метал:ліганд у ньому

Співвідношення Fe:фенол	A	Співвідношення Fe:фенол	A
1:12	1,1046	1:3	1,2865
1:9	1,1959	1:2	1,2388
1:7	1,2588	1:1	0,9889
1:6	1,2874	2:1	0,8881
1:5	1,2974	3:1	0,5536
1:4	1,301	7:1	0,2797

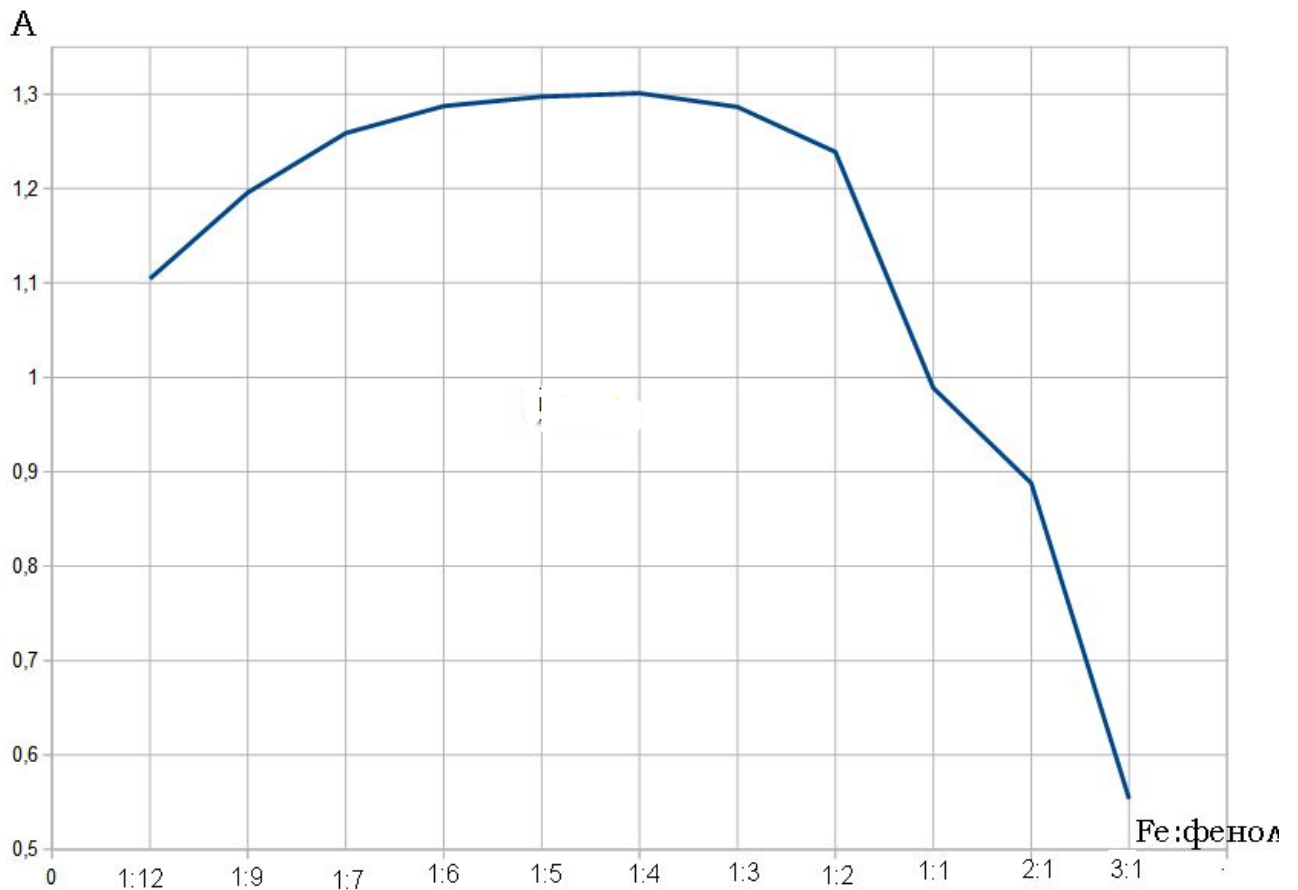
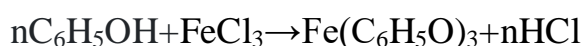


Рис. 2.4. Залежність оптичної густини розчину від молярного співвідношення компонентів комплексної сполуки у ньому

Таким чином, за результатами вимірювань та графіком можна зробити висновок, що забарвлений комплекс фенолу з катіонами Феруму(3+) має склад $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_4]^-$ або більш точно, з урахуванням гідролізу за першою стадією, яка характерна для катіонів Феруму(3+) за таких значень рН – $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_4]^-$. Спрощено формулу цього комплексу можна передати як $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_4]^-$, тому що максимум графіка приходить на співвідношення молярних долей $\chi(\text{Fe}) : \chi(\text{фенол}) = 1:4$.

Характер кривої на рис. 2.4, а саме відсутність чіткого максимуму і різкого спадання графіку поблизу нього, свідчить або про існування нестійкої комплексної сполуки, або існування кількох комплексних сполук із схожими спектральними характеристиками [12, с. 108]. У нашому випадку, цілком можливо присутні обидві причини.

У наступному спектрофотометричному дослідженні ми перевірили чи впливає наявність хлорид-йонів у системі на склад і властивості фенольного комплексу феруму(III). Для цього ми використали 0,1М розчин ферум трихлориду замість 0,01 розчину ферум тринітрату, та 0,1М розчин фенолу. У системі передбачається перебіг реакції за участю двох феровмісних комплексів – хлоридного та фенольного:



Методика виконання цього експерименту ідентична попередньому

Розчин FeCl_3 ($c = 0,1$ моль/дм³) виготовили розчиненням наважки ферум(III) хлориду гексагідрату масою 2,71 г у 100 мл дистильованої води. Наприкінці додаємо краплину концентрованої хлоридної кислоти для пригнічення гідролізу – розчин світлішає і його рН становить 3.

Приготування розчину Фенолу ($c = 0,1$ моль/дм³): зважуємо наважку кристалів фенолу 0,94 г і доводимо до 100 мл дистильованою.

Розчини ізомолярної серії готувались таким же чином, як і у попередньому експерименті – змішуванням вихідних розчинів у певних пропорціях (див. табл. 2.1.)

Розчини порівняння готувались так само, як і у попередньому експерименті.

Результати проведених вимірювань оптичної густини розчинів із різним співвідношенням компонентів комплексної сполуки наведено у таблиці 2.3.

Таблиця 2.3

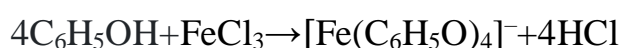
Залежність оптичної густини розчину від співвідношення метал:ліганд у ньому

Співвідношення FeCl ₃ :фенол	A	Співвідношення FeCl ₃ :фенол	A
1:12	1,341	1:3	1,7645
1:9	1,5258	1:2	1,6216
1:7	1,6596	1:1	1,1273
1:6	1,7328	2:1	0,9326
1:5	1,782	3:1	0,5522
1:4	1,8182	7:1	0,2864

На основі отриманих даних був побудований графік залежності оптичної густини від молярного співвідношення компонентів комплексної сполуки у розчині (рис. 2.5.).

Як бачимо заміна ферум тринітрату на ферум трихлорид, що ввело у систему конкурентний комплексоутворювач (хлорид-йони) суттєво не змінило результати експерименту – найбільш стійким комплексом знову виявився [Fe(C₆H₅O)₄]⁻, тому що максимум графіка приходить на співвідношення молярних долей $\chi(\text{Fe}) : \chi(\text{фенол}) = 1:4$. Також не вплинуло на склад комплексу збільшення концентрацій компонентів (і як наслідок – збільшення йонної сили розчину), а також незначне зменшення рН розчину.

Згідно рівняння реакції комплексоутворення:



та проведених нами досліджень, було припущено, що вплив надлишку хлорид-

іонів, вступає в конкуруючу реакцію комплексоутворення:

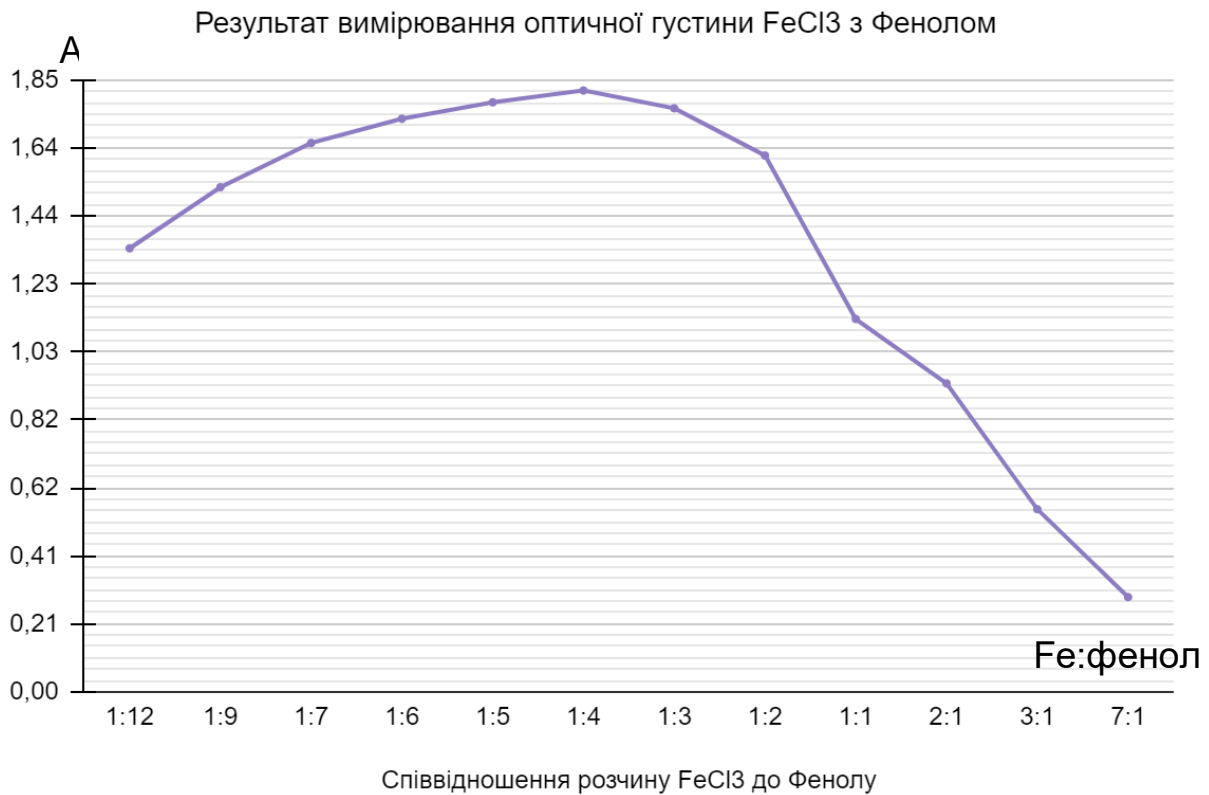
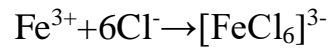


Рис. 2.5. Залежність оптичної густини розчину від молярного співвідношення ферум трихлориду та фенолу у ньому

Вплив надлишку хлорид-йонів на рівновагу в системі «ферум трихлорид – фенол» було перевірено у наступному експерименті.

Для проведення експерименту ми приготували розчини FeCl₃ (с = 0,025 М) та NaCl (с = 0,2 М). Розчин ферум трихлориду приготували розбавлення у чотири рази 0,1М розчину FeCl₃ з попереднього дослідження, розчин натрій хлориду – розчиненням відповідної наважки солі у воді, а розчин фенолу 0,1 М взяли із попереднього експерименту. Досліджуваний розчин готували змішуванням 1 мл 0,025 М розчину ферум трихлориду з 1 мл 0,1 М розчину фенолу (створюючи таким чином оптимальне їх молярне співвідношення 1:4), та додаванням певного об'єму 0,2 М розчину натрій хлориду (n мл), та дистильованої води у кількості 2– n мл (сума всіх об'ємів становила 4 мл). Розчин порівняння готувався

аналогічно, тільки замість 1 мл розчину фенолу додавався додатковий 1 мл води. Склад досліджуваних розчинів та розчинів порівняння наведений у таблиці 2.4.

Таблиця 2.4.

Склад та приготування розчинів для визначення впливу хлорид-йонів на стан рівноваги у системі «ферум(3+)–фенол»

Склад досліджуваних розчинів						Склад розчинів порівняння			
№	V (FeCl ₃ , 0,025M), мл	V(C ₆ H ₅ OH 0,1M), мл	V(NaCl, 0,2M),мл	V(H ₂ O), мл	Відношення Фенол:Cl ⁻	№	V (FeCl ₃ , 0,025M), мл	V(NaCl, 0,2M),мл	V(H ₂ O), мл
1	1	1	0	2	–	1	1	0	3
2	1	1	0,5	1,5	1:1	2	1	0,5	2,5
3	1	1	1	1	1:2	3	1	1	2
4	1	1	1,5	0,5	1:3	4	1	1,5	1,5
5	1	1	2	0	1:4	5	1	2	1

Результати спектрофотометричного дослідження серії розчинів, що містили надлишок хлорид-йонів наведено у таблиці 2.5.

Таблиця 2.5.

Оптична густина серії розчинів фенольного комплексу феруму у присутності надлишку хлорид-йонів

Таблиця дослідних проб					A
	V (FeCl ₃ , 0,025M), мл	V(C ₆ H ₅ OH 0,1M), мл	V(NaCl, 0,2M),мл	V(H ₂ O), мл	
1	1	1	0	2	0,3667
2	1	1	0,5	1,5	0,3474
3	1	1	1	1	0,2886
4	1	1	1,5	0,5	0,2723
5	1	1	2	0	0,2655

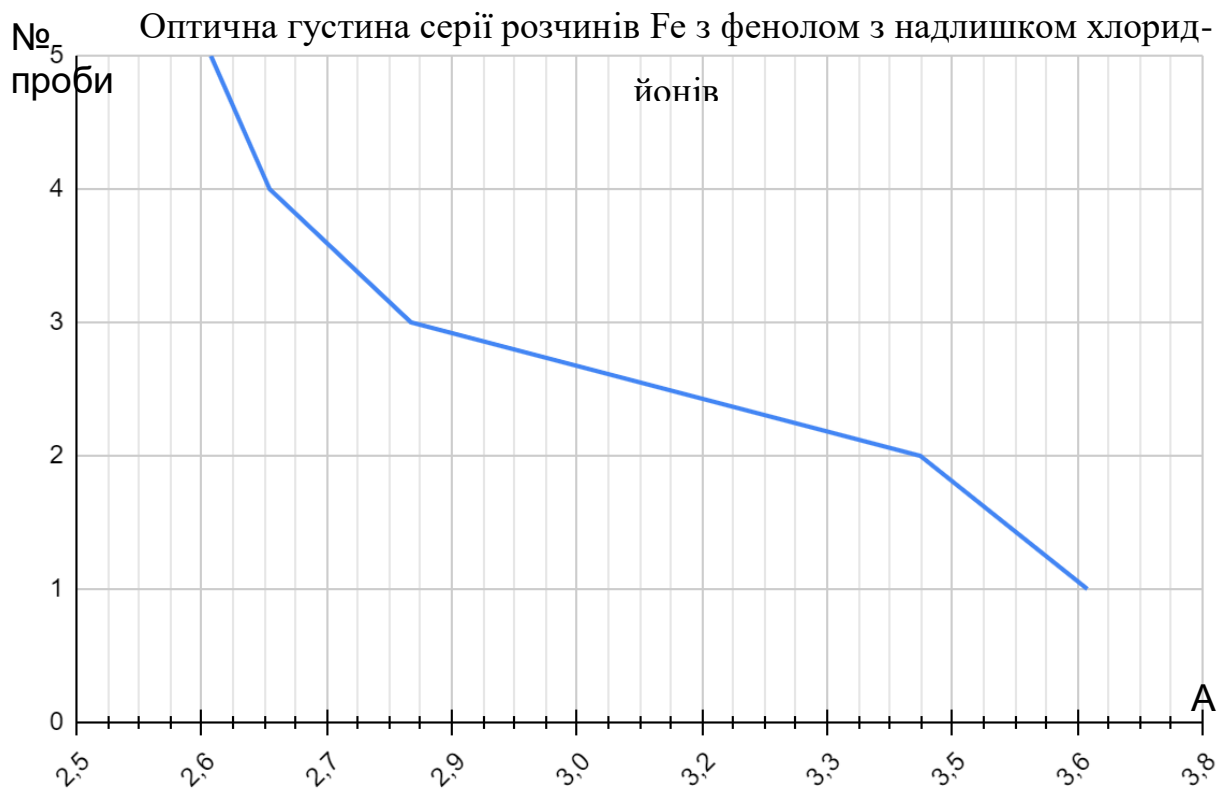


Рис. 2.6. Результат вимірювання оптичної густини серії розчинів Fe з фенолом у присутності надлишку хлорид-йонів

Таким чином, підтвердились висновки зроблені за результатами якісного експерименту: надлишок хлорид йонів помітно зміщує рівновагу у бік утворення хлоридних комплексів, що свідчить про те, що стійкість фенольних комплексів не набагато перевищує стійкість хлоридних комплексів Феруму(3+).

Наступний експеримент мав на меті виявити вплив зміни рН розчину на стійкість фенольних комплексів феруму. Для цього було приготовлено серію розчинів на основі 0,025 М розчину ферум(III) хлориду та 0,1 М розчину фенолу із попереднього експерименту. Але у досліджуваний розчин замість 0,2 М розчину натрій хлориду додавали або 0,05 М розчин нітратної кислоти (у одну частину серії), або 0,05 М розчин натрій гідроксиду (у іншу частину серії). Таким чином, досягали поступової зміни рН у розчині, в якому молярне співвідношення між Ферумом та фенолом залишається незмінним і рівним 1:4.

Розчин нітратної кислоти готували розбавленням концентрованої нітратної кислоти і встановлювали його концентрацію титруванням 0,05 н розчину натрій тетраборату (бури) у присутності метилового червоного. Розчин натрій гідроксиду готували розчиненням кристалічного препарату у воді і встановлювали його концентрацію за розчином нітратної кислоти, що раніше була перевірена за допомогою первинного стандарту – розчину бури.

Склад та приготування розчинів для цієї серії експериментів наведено у таблицях 2.6 та 2.7. Вимірювання рН готових розчинів здійснювалось за допомогою портативного рН-метра.

Таблиця 2.6.

Склад та приготування розчинів для визначення впливу пониження рН середовища на стан рівноваги у системі «ферум(3+)–фенол»

Склад досліджуваних розчинів						Склад розчинів порівняння			
№	V (FeCl ₃ , 0,025M), мл	V(C ₆ H ₅ OH 0,1M), мл	V(HNO ₃ , 0,05M),мл	V(H ₂ O), мл	pH	№	V (FeCl ₃ , 0,025M), мл	V(HNO ₃ , 0,5M),мл	V(H ₂ O), мл
1	1	1	0	2	3	1	1	0	3
2	1	1	0,5	1,5	2,2	2	1	0,5	2,5
3	1	1	1	1	1,9	3	1	1	2
4	1	1	1,5	0,5	1,7	4	1	1,5	1,5
5	1	1	2	0	1,6	5	1	2	1

Результати вимірювань оптичної густини за різних рН наведено у таблицях 2.8 та 2.9., а об'єднаний графік залежності оптичної густини від рН розчину наведено на рис. 2.7.

Таблиця 2.7.

Склад та приготування розчинів для визначення впливу підвищення рН середовища на стан рівноваги у системі «ферум(3+)–фенол»

Склад досліджуваних розчинів						Склад розчинів порівняння			
№	V (FeCl ₃ , 0,025M), мл	V(C ₆ H ₅ OH 0,1M), мл	V(NaOH, 0,05M),мл	V(H ₂ O), , мл	pH	№	V (FeCl ₃ , 0,025M), мл	V(HNO ₃ , 0,5M),мл	V(H ₂ O), мл
1	1	1	0,1	1,9	3,5	1	1	0	3
2	1	1	0,2	1,8	3,7	2	1	0,5	2,5
3	1	1	0,3	1,7	4	3	1	1	2
4	1	1	0,5	1,5	4,5	4	1	1,5	1,5
5	1	1	1	1	5	5	1	2	1

Таблиця 2.8.

Оптична густина серії розчинів фенольного комплексу феруму за зниженого рН розчину

Таблиця дослідних проб					А
	V (FeCl ₃ , 0,025M), мл	V(C ₆ H ₅ OH0,1M), мл	V(HNO ₃ , 0,05M),мл	V(H ₂ O), мл	
1	1	1	0	2	0,265
2	1	1	0,5	1,5	0,193
3	1	1	1	1	0,150
4	1	1	1,5	0,5	0,120
5	1	1	2	0	0,102

Таблиця 2.9.

Оптична густина серії розчинів фенольного комплексу феруму за підвищеного рН розчину

Таблиця дослідних проб					А
	V (FeCl ₃ , 0,025M), мл	V(C ₆ H ₅ ОН0,1M), мл	V(NaOH, 0,05M),мл	V(H ₂ O), мл	
1	1	1	0,1	1,9	0,348
2	1	1	0,2	1,8	0,366
3	1	1	0,3	1,7	0,325
4	1	1	0,5	1,5	0,309
5	1	1	1	1	0,275

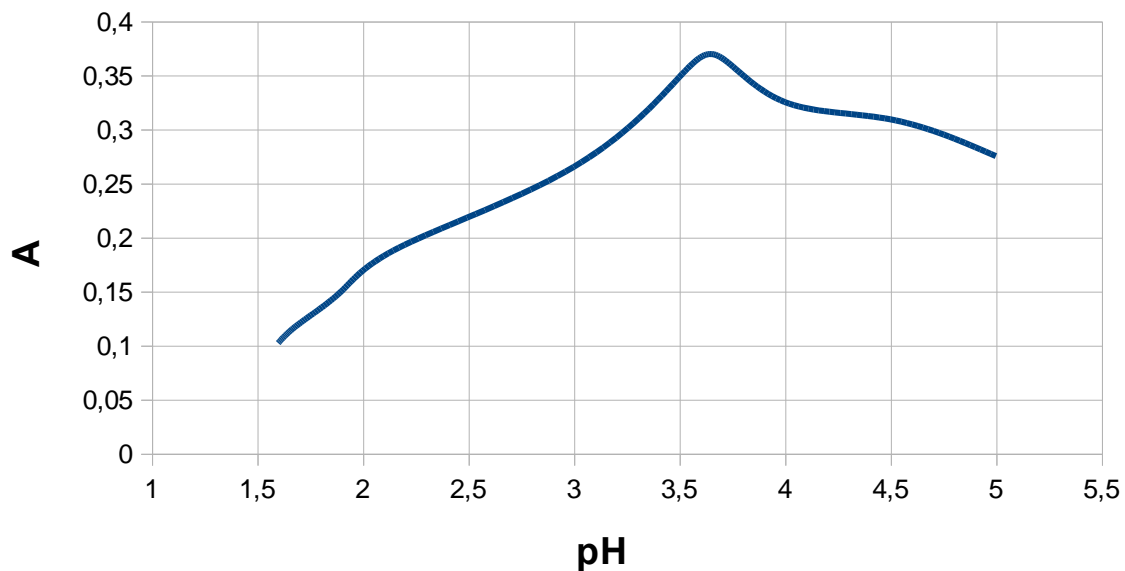
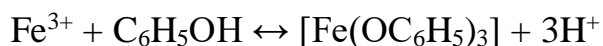


Рис. 2.7. Графік залежності оптичної густини розчину фенольної сполуки Феруму від рН середовища

Результати цього експерименту засвідчують, що як пониження рН, так і його підвищення зменшують концентрацію фенольного комплексу в розчині.

Зменшення вмісту фенольної сполуки при збільшенні рН пояснюється дуже просто – утворенням набагато більш стійких гідросокомплексів феруму(3+), а також наступним випаданням осаду основних солей та гідроксиду.

Руйнування фенольного комплексу феруму при зменшенні рН пояснити важче. З одного боку, можна пояснити це явище з точки зору принципу Ле-Шательє, коли на рівновагу у системі:



діють збільшенням концентрації продукту реакції (катіонів Гідрогену), проте можливо це не буде вичерпним поясненням, оскільки фенол і так настільки слабка кислота, що існує у розчині з рН<5 практично виключно у недисоційованій формі, і тому ця рівновага за участю фенолят-йонів і та зміщена у бік утворення молекул. Можливо ще одним механізмом впливу на цю рівновагу сольватаційних ефектів, пов'язаних із впливом фенолу на структуру розчинника і ентропійну складову процесу утворення комплексних фенольних йонів.

Катіони Гідрогену завдяки дуже малому радіусу і наявності заряду є потужними стрикторами, що упорядковують навколо себе молекули води, що призводить до зниження ентропії при утворенні фенольних комплексів феруму. Натомість руйнування фенольних комплексів феруму призводить до зменшення кількості катіонів Гідрогену (стрикторів) і вивільненню у розчин молекул фенолу – великих за розміром, незаряджених і слабкополярних. Вони порушують структуру води (дестриктори), тому ентропія внаслідок руйнування комплексів феруму з фенолами зростає.

Для перевірки впливу сольватаційних ефектів було приготовлено дві серії розчинів, що готувались із 0,025 М розчину ферум(III) хлориду, 0,1 М розчину фенолу та 0,5 М розчину літій нітрату (у першій серії) та калій нітрату (у другій серії). Катіони літію та калію є індиферентними по відношенню до фенольних комплексів феруму, але катіони Літію завдяки своєму маленькому радіусу є стрикторами, а катіони Калію завдяки значно більшому радіусу – дестрикторами. Нітрат-аніони також у жодних побічних процесах не можуть бути задіяними.

Приготування та склад розчинів першої серії показано у таблиці 2.10.

Таблиця 2.10.

Склад та приготування розчинів для визначення впливу катіонів Літію на стан рівноваги у системі «ферум(3+)–фенол»

Таблиця дослідних проб					Таблиця холостих проб			
	V(FeCl ₃ , 0,025M), мл	V(Phenol , 0,1M), мл	V(LiNO ₃ , 0,5M), мл	V(H ₂ O), мл		V(FeCl ₃ , 0,025M), мл	V(LiNO ₃ , 0,5M), мл	V(H ₂ O), мл
1	1	1	0	2	1	1	0	3
2	1	1	0,5	1,5	2	1	0,5	2,5
3	1	1	1	1	3	1	1	2
4	1	1	1,5	0,5	4	1	1,5	1,5
5	1	1	2	0	5	1	2	1

Результати дослідження впливу розчину літій нітрату на рівновагу у системі Ферум(3+)–фенол наводяться у таблиці 2.11:

Таблиця 2.11

Оптична густина серії розчинів фенольного комплексу феруму у присутності катіонів Літію

Таблиця дослідних проб					
	V(FeCl ₃ , 0,025M), мл	V(Phenol, 0,1M), мл	V(LiNO ₃ , 0,5M), мл	V(H ₂ O),мл	Результати
1	1	1	0	2	0,3588
2	1	1	0,5	1,5	0,3172
3	1	1	1	1	0,2958
4	1	1	1,5	0,5	0,2890
5	1	1	2	0	0,2776

Аналогічні дані щодо приготування розчинів другої серії (з калій нітратом) та результатів їх спектрофотометричного дослідження наведено у таблицях 2.12 та 2.13.

Таблиця 2.12

Склад та приготування розчинів для визначення впливу катіонів Калію на стан рівноваги у системі «ферум(3+)–фенол»

Таблиця дослідних проб					Таблиця холостих проб			
	V(FeCl ₃ , 0,025M), мл	V(Phenol, 0,1M), мл	V(KNO ₃ , 0,5M),мл	V(H ₂ O), мл		V(FeCl ₃ , 0,025M), мл	V(KNO ₃ , 0,5M),мл	V(H ₂ O), мл
1	1	1	0	2	1	1	0	3
2	1	1	0,5	1,5	2	1	0,5	2,5
3	1	1	1	1	3	1	1	2
4	1	1	1,5	0,5	4	1	1,5	1,5
5	1	1	2	0	5	1	2	1

Таблиця 2.13

Оптична густина серії розчинів фенольного комплексу феруму у присутності катіонів Калію

Таблиця дослідних проб					
	V(FeCl ₃ , 0,025M), мл	V(Phenol, 0,1M), мл	V(KNO ₃ , 0,5M),мл	V(H ₂ O),мл	Результати
1	1	1	0	2	0,3483
2	1	1	0,5	1,5	0,3058
3	1	1	1	1	0,2935
4	1	1	1,5	0,5	0,2767
5	1	1	2	0	0,2657

Результат дослідження наведені у таблицях 2.11 та 2.13 свідчать про те, що концентрація фенольних комплексів феруму(III) зменшується при зростанні йонної сили розчину. Порівняння результатів впливу катіонів Літію та Калію на рівновагу за участю фенольної сполуки Феруму свідчить про її фактичну відсутність, або надто незначну величину у порівнянні із впливом йонної сили розчину. Вплив йонної сили розчину на стійкість комплексних сполук фенолу з катіонами Феруму(3+) можна пояснити своєрідним ефектом «висолювання» – зменшення розчинності слабкополярних речовин у воді у присутності надлишку йонних сполук (високої йонної сили розчину).

Ефект висолювання було підтверджено наступним експериментом, у якому серію розчинів готували із 0,025 М розчину ферум(III) хлориду, 0,1 М розчину фенолу та етанолу (96% об.).

Приготування та склад розчинів першої серії показано у таблиці 2.14.

Таблиця 2.14.

Склад та приготування розчинів для визначення впливу етанолу на стан рівноваги у системі «ферум(3+)–фенол»

Таблиця дослідних проб					Таблиця холостих проб			
	V(FeCl ₃ , 0,025M), мл	V(Phenol , 0,1M), мл	V(Етанол), мл	V(H ₂ O) ,мл		V(FeCl ₃ , 0,025M), мл	V(Етано л), мл	V(H ₂ O), мл
1	1	1	0	2	1	1	0	3
2	1	1	0,5	1,5	2	1	0,5	2,5
3	1	1	1	1	3	1	1	2
4	1	1	1,5	0,5	4	1	1,5	1,5
5	1	1	2	0	5	1	2	1

Результати дослідження впливу етанолу на рівновагу у системі Ферум(3+)–фенол наводяться у таблиці 2.15.

Таблиця 2.15

Оптична густина серії розчинів фенольного комплексу феруму у присутності етанолу

Таблиця дослідних проб					
	V(FeCl ₃ , 0,025M), мл	V(Phenol, 0,1M), мл	V(Етанол), мл	V(H ₂ O),мл	Результати
1	1	1	0	2	0,3680
2	1	1	0,5	1,5	0,3488
3	1	1	1	1	0,2768
4	1	1	1,5	0,5	0,2275
5	1	1	2	0	0,1571

Вплив етанолу на рівновагу у системі «Ферум(3+) – фенол» також можна пояснити зростанням йонної сили розчину (за рахунок зв'язування певної кількості води молекулами спирту), а також і структуруючим впливом етанолу на водні розчини: етанол сприяє структуруванню води за рахунок міжмолекулярних взаємодій (ентропія зменшується), отже рівновага має зміститись у бік процесу, що протидіє структуруванню і збільшує ентропію – процесу розкладу фенольних комплексів.

Висновки до розділу 2

1. Комплексні сполуки йонів Fe³⁺ з фенолами існують лише у розчинах, у кристалічному стані їх здобути не вдається, тому для дослідження їх складу та властивостей слід скористатись методами дослідження комплексних сполук у розчинах.

2. Серед великої кількості методів дослідження комплексних сполук у розчинах найбільш часто для встановлення їх складу використовують метод ізомолярних серій, сутність якого полягає у тому, що готується серія розчинів з

однаковими параметрами (рН, йонна сила тощо) і різним молярним співвідношенням лігандів та центральних атомів при сталій їх сумарній кількості речовини. Те співвідношення між центральним атомом і лігандами, за якого фіксується найвище світлопоглинання і є співвідношенням компонентів у внутрішній сфері комплексу.

3. Попередні якісні дослідження показали, що забарвлені у фіолетовий колір комплексні сполуки з фенолом утворюють лише катіони Fe^{3+} , а не Fe^{2+} , ці комплексні сполуки досить нестійкі, існують тільки у слабкокислому середовищі, зворотно руйнуються при нагріванні і не екстрагуються органічним розчинниками.

4. Визначений експериментально максимум поглинання фенольних комплексів Феруму спостерігається у видимій області за довжини хвилі 552 нм, що добре узгоджується із літературними даними.

5. Дослідження складу фенольних сполук методом ізомолярних серій вказало на молярне відношення «центральный атом:ліганд» 1:4, що може інтерпретовано у вигляді формул $\text{Fe}(\text{OH}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_4^-$ або $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_4]^-$, а у спрощеному вигляді – $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_4]^-$.

6. Характер графічної залежності величини оптичного поглинання розчину від його складу за методом ізомолярних серій, на жаль, не надає можливості бути впевненим у достовірності отриманої формули сполуки, оскільки такий вигляд графіку вказує або на дуже низьку стійкість комплексної сполуки, або на існування кількох комплексних сполук близьких не лише за хімічним складом, але і за оптичними властивостями. У даному випадку не виключається існування обох причин – можливо існує комплексна сполука складу $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_6]^{3-}$, яка через притаманну їй низьку стійкість, ступінчасто розпадається із утворенням суміші продуктів розпаду ($[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_5]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_4]^-$ та $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3]$).

7. Концентрація компонентів комплексної сполуки, йонна сила розчину та наявність хлорид-йонів у якості конкурентних лігандів на склад фенольного комплексу не впливають.

8. Рівновагу у бік руйнування фенольних комплексів зміщують: присутність конкурентних лігандів (зокрема, хлорид-йонів), збільшення йонної сили розчину, наявність етанолу, зміна рН як у бік збільшення, так і у бік зменшення.

9. Остаточно формулу комплексної сполуки фенолу з катіонами Феруму(3+) встановити лише за результатами спектрофотометричних досліджень навряд чи можливо – треба враховувати результати досліджень іншими методами, що є досить суперечливими. Саме тому, на даний момент, питання про точну хімічну формулу фенольних комплексних сполук Феруму, що обумовлюють фіолетовий колір розчину при проведенні якісної реакції на феноли, залишається відкритим і потребує подальших досліджень.

ВИСНОВКИ

1. Утворення комплексних сполук характерне переважно для d-елементів (перехідних металів), що пояснюється електронною будовою їх атомів та катіонів – наявність незайнятих електронних орбіталей робить їх активними акцепторами, натомість ліганди є донорами. До одного із найбільш активних комплексоутворювачів належить Ферум, як у атомарному стані, так і у йонному: у вигляді йонів Fe^{2+} та Fe^{3+} .

2. У ході роботи було визначено, що далеко значна кількість оксигеновмісних органічних речовин утворюють комплексні сполуки з катіонами Fe^{3+} , але не всі вони мають інтенсивне забарвлення. Реакція сполук Феруму(3+) з фенолами завдяки інтенсивності забарвлення утворених продуктів реакції використовується для якісного та кількісного їх визначення.

3. Численні дослідження складу фенольних комплексів Феруму(III) призвели до накопичення суперечливих результатів. Адже вважається, що між йонами Феруму(3+) та фенольними сполуками виникають кілька різних за складом комплексних сполук загальної формули $[Fe(Phen)_n]$ (де Phen – йон або молекула фенольної сполуки), а n залежить від багатьох факторів, таких як: будова молекули фенольної сполуки, рН середовища тощо.

4. Для сполуки з фенолом прийнято вважати, що $n=3$ (формула фіолетового комплексу $[Fe(C_6H_5O)_3]$ або точніше $[Fe(OH_2)_3(C_6H_5O)_3]$), хоча остаточно склад і структура цієї речовини не встановлені.

5. Спектрофотометричний метод є одним із найбільш зручних для дослідження складу та оптичних властивостей інтенсивно забарвлених речовин, до яких належить комплексна сполука Феруму з фенолом.

6. Для дослідження комплексних сполук у розчинах найчастіше використовуються такі метод ізомолярних серій. Сутність методу полягає в тому, що приготована серія розчинів з однаковим параметром рН і різним молярним співвідношенням між центральним атомом і лігандами, дає найбільш точні результати.

7. Попередні якісні дослідження показали, що забарвлені у фіолетовий колір комплексні сполуки з фенолом утворюють лише катіони Fe^{3+} , а не Fe^{2+} , ці комплексні сполуки досить нестійкі, існують тільки у слабкокислому середовищі, зворотно руйнуються при нагріванні і не екстрагуються органічним розчинниками.

8. Визначений експериментально максимум поглинання фенольних комплексів Феруму спостерігається у видимій області за довжини хвилі 552 нм, що добре узгоджується із літературними даними.

9. Дослідження складу фенольних сполук методом ізомолярних серій вказав на молярне відношення «центральный атом:ліганд» 1:4, що може бути інтерпретовано у вигляді формул $\text{Fe}(\text{OH}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_4^-$ або $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_4]^-$, а у спрощеному вигляді – $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_4]^-$.

10. Характер графічної залежності величини оптичного поглинання розчину від його складу за методом ізомолярних серій, на жаль, неспроможний дати гарантію правильності і достовірності отриманої формули сполуки, оскільки такий вигляд графіку вказує або на дуже низьку стійкість комплексної сполуки, або на існування кількох комплексних сполук близьких не лише за хімічним складом, але і за оптичними властивостями. В цьому випадку можна зробити висновок, що можливо існує комплексна сполука складу $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_6]^{3-}$, яка через притаманну їй низьку стійкість, ступінчасто розпадається із утворенням суміші продуктів розпаду ($[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_5]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_4]^-$ та $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3]$).

11. Концентрація компонентів комплексної сполуки, йонна сила розчину та наявність хлорид-йонів у якості конкурентних лігандів на склад фенольного комплексу не впливають.

13. Рівновагу у бік руйнування фенольних комплексів зміщують: присутність конкурентних лігандів (зокрема, хлорид-йонів), збільшення йонної сили розчину, наявність етанолу. Зміна рН як у бік збільшення, так і у бік зменшення зміщує рівновагу у бік розкладу фенольних комплексів феруму(III) –

оптимальним рН для існування забарвленої комплексної сполуки може вважатись рН=3,4.

14. За результатами лише спектрофотометричних досліджень визначити склад комплексної сполуки Феруму(3+) з фенолом майже неможливо, адже досліджувана сполука надто нестійка. Тому потрібно враховувати результати досліджень іншими методами, які також досить суперечливі. Тому, на даний момент, питання про точну хімічну формулу фенольних комплексних сполук Феруму, що обумовлюють фіолетовий колір розчину при проведенні якісної реакції на феноли, залишається відкритим і потребує подальших досліджень.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Jabalpurwala K. E., Milburn R. M. Iron(III)-Phenol Complexes. II. Iron(III) and Proton Associations with Some Singly Substituted Phenolate Ions at 25° // J. Am. Chem. Soc. 1966, 88, 14, p. 3224–3227.
2. Khokhar S., Owusu Apenten R. K. Iron binding characteristics of phenolic compounds: some tentative structure–activity relations // Food Chemistry. – Elsevier, 2003. – Vol. 81. – P. 133–140
3. Limb G., Robinson R. J. A spectrophotometric study of the iron(iii)-phenol reaction. Analytica Chimica Acta 1969, 47 (3) , 451-460.
4. Moeller Therald and Shellman Richard W. The Iron(III)-Phenol Complex in Aqueous Solution // Science. – Vol. 118, Issue 3064, pp. 327-328.
5. Ronald M. Milburn. The Stability of Iron(III)-Phenol Complexes // J. Am. Chem. Soc. 1955, 77, 8, 2064–2067.
6. Theopold, PF, Klaus, & Richard Langley et al. (nd). Колір і кольори комплексів. OpenStax CNX. Отримано 2 грудня 2021 року URL: <https://chem.libretexts.org/@go/page/24356>
7. Wesp E. F., Brode W. R. The Absorption Spectra of Ferric Compounds. I. The Ferric Chloride–Phenol Reaction // J. Am. Chem. Soc. 1934, 56, 5, 1037–1042.
8. Zhaofeng Fu and Rui Chen. Study of Complexes of Tannic Acid with Fe(III) and Fe(II) // Journal of Analytical Methods in Chemistry. – Volume 2019. – doi:10.1155/2019/3894571. – URL : <https://www.hindawi.com/journals/jamc/2019/3894571/>
9. Алексеев С. О. Хімія комплексних сполук : навч. посіб. для студ. хім. спец. для ВНЗ / С. О. Алексеев; Київ. нац. ун-т ім. Т. Шевченка. – К., 2010. – 159 с.
10. Аминова А. Ф. Разработка способа очистки фенолсодержащих сточных вод : Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 03.02.08 – Экология (в химии и нефтехимии)

/ Аминова Альфия Фатыховна; ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет». – Уфа, 2019. 24 с.

11. Антрапцева Н. М., Буря О. І., Повхан М. Ф., Чигвінцева О. П., Загальна хімія: Навчальний посібник. – Дніпропетровськ: Наука і освіта, 2002. – 306 с.

12. Бабко А. К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах/ А. К. Бабко. – Киев : Изд-во Акад. наук УССР, 1955. – 328 с.

13. Барчій І. Є., Чундак С. Ю. Основи хімії комплексних сполук: навчальний посібник. – Ужгород: Вид-во УжНУ «Говерла», 2019. –133 с.

14. Бек М., Надьпал І. Исследование комплексообразования новейшими методами : пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 413 с.

15. Березан О. Хімія : Комплексна підготовка до ЗНО / О. Березан. – Тернопіль : Підручники і посібники, 2013. – 368 с.

16. Бобкова О.С., Бухтіяров В.К., Валюк В.Ф., Величко Л.П., Дубовик О.А., Павленко В.О., Пугач С.В. Хімія. 10-11 класи. Профільний рівень : Навчальна програма для закладів загальної середньої освіти / Укладачі: URL : <https://mon.gov.ua/storage/app/media/zagalna%20serednya/programy-10-11-klas/2018-2019/ximiya-10-11-profilnij-riven.docx> (дата звернення 10.10.2021 р.)

17. Брайт Г.А. , Гиллебранд В.Ф. , Гофман Д.И., Лендель Г.Є. Практическое руководство по неорганическому анализу. - М.:Гос. НТИ хим. лит-ры, 1960. - С.414.

18. Булатов М. И. Расчеты равновесий в аналитической химии / М. И. Булатов. – Л. : Химия, 1984. – 184 с.

19. Величко Л. П. Хімія : підручник для 10-х класів закладів загальної середньої освіти : профільний рівень. – К. : Школяр, 2018. – 296 с.

20. Гончаренко Л. И. Химия : учебно-практический справочник / Л. И. Гончаренко. – Ростов-на-Дону : Феникс, 2014. – 240 с.

21. Дроздов А. А., Еремін В. В., Кузьменко Н. Е., Луїнін В. В., Теренін В. И.; під ред. Луїніна В. В. , Кузьменко Н. Е. Хімія. 11 клас.

Профильный уровень : учебник для общеобразовательных учреждений / . – М. : Дрофа, 2010. – 462,[2] с.

22. Еремин В. В., Кузьменко Н. Е., Попков В. А. Краткий курс химии. Пособие для поступающих в ВУЗы – М. : Высшая школа, 2002. – 415 с.

23. Євсєєв Р. С. Хімія. 8-11 класи. Цікаві досліди з органічної хімії. – Х. : ТОРСІНГ ПЛЮС, 2006. – 320 с.

24. Замяткина В. М. , Макашев Ю. А. Соединения в квадратных скобках : научно-популярная литература – Л. : Химия, Ленингр. отд-ние, 1976. – 216 с.

25. Зонис С.А. , Перекалин В.В. Органическая химия : учеб. пособие / – 4-е изд., перераб. – М. : Просвещение, 1982. – 560 с.

26. Карнаухов О.І., Копілевич В.А., Мельничук Д.О., Косматий В.Є., Слободяник М.С., Скляр С.І., Чеботько К.О. Загальна хімія : Підручник для студентів вищих навчальних закладів / – К.: Фенікс, 2005. – 840 с.

27. Касерио М. К. , Робертс Д. Д. ; пер. Ю. Г. Бундель. Робертс Дж. Основы органической химии : [учебник] : перевод с английского : в 2 т. ; ред. Несмеянов А. Н. - 2-е изд., доп. - Москва : Мир, 1978 - Т. 2. - 1978. - 888 с.

28. Комплексні сполуки : Електронний навчальний курс «Хімія» / Сумський державний університет. URL : https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:c63732c3bf9b7070c82625f128c7980998d6c700/latest/41088/index.html (дата звернення : 27.11.2021 р.)

29. Крикля Л. С. ,Попель П. П. Хімія : підручник для 11 кл. загальноосвітніх навчальних закладів (академічний рівень). – К. : ВЦ «Академія», 2011. – 352 с.

30. Пер. Юфит С. С.; ред. Руденко Б. А. Идентификация органических соединений : пер. с англ. / Р. Шрайнер [и др.] ; – Москва : Мир, 1983. – 703 с.

31. Під ред. Третьякова Ю. Д. Неорганическая химия. В 3 т. : учебник для студ. Вузов. Т. 3. : Химия переходных элементов. Книга 2. / – М. : Академия, 2006. – 402 с.

32. Попель П. П. Хімія (рівень стандарту) : підруч. для 10 кл. закладів загальної середньої освіти / Крикля Л. С., Попель П. П. – Київ : ВЦ «Академія», 2018. – 256 с.
33. Рудзитис Г. Е., Фельдман Ф. Г. Химия : учеб. пособие для 7-11 кл. веч. (смен.) сред. общеобразоват. шк. : в 2 ч. / – Ч.2. – М. : Просвещение, 1985. – 302, [1] с.
34. Рудзитис Г. Е., Фельдман Ф. Г. Химия : Органическая химия : Учебник для 10 классов средней школы. М. : Просвещение, 1991. 160 с.
35. Синович И. Д., Павлов Г. П. Фенол. Химическая энциклопедия : Том 5 «Три-Ятр» / под ред. Зефирова Н. С.. М : Большая российская энциклопедия, 1998. С. 70-71.
36. Сост. Сушко В. И.; під ред. Прокофьева М. А., Черткова И. Н. Химия в школе: Сборник нормативных документов : Просвещение, 1987. 192 с.
37. Сост. В. П. Долгов, Е.В. Соловьева Химия : справочник абитуриента . – Москва : СЛОВО, 1997. – 608 с.
38. Степаненко Б. Н. Органическая химия. М. : Медгиз, 1957. 416 с.
39. Фримантл М. Химия в действии : в 2 ч. / М. Фримантл ; пер. с англ. Е. Л. Розенберга. – М. : Мир, 1991. – Ч. 2. – 622 с.
40. Хімія. 10-11 класи: Програми для профільного навчання учнів загальноосвітніх навчальних закладів: рівень стандарту, академічний рівень, профільний рівень та поглиблене вивчення. – Тернопіль : Мандрівець, 2011. 240 с.
41. Черних В. П.[та ін.] ; ред. Черних В. П. Органічна хімія : підручник для студ. фармац. вузів і ф-тів: У 3 кн. - Х. : Видавництво "Основа" при Харківському держ. ун-ті, 1993 . – Кн. 2 : Вуглеводні та їх функціональні похідні, 1993. - 495 с.