

ТЕМА 14: КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ (КС)

Теоретичні питання

Сучасний зміст поняття КС. Будова КС: центральний атом, ліганди, координаційне число, внутрішня і зовнішня сфера КС (по Вернеру). Номенклатура КС. Природа хімічного зв'язку в КС (методом МО і ВЗ, поняття про поле лігандів). Спектри і магнітні властивості КС. Здатність різних елементів до комплексоутворення. Утворення і дисоціація КС в розчинах. Константа утворення і константа нестійкості.

Комплексні кислоти, основи, солі, π - комплекси. Карбоніли металів. Хелатні і макроциклічні КС. Кластерні і клатратні сполуки. Біологічна роль КС. Металоферменти, поняття про будову їх активних центрів. Утворення комплексів між неорганічними і біологічними сполуками. Металопротеїни. Хімічні основи використання КС у фармацевтичному аналізі та медицині.

Дати письмові відповіді на контрольні питання

1. Вирахувати величину і знак заряду комплексного іону та скласти формули КС, дописавши іони зовнішньої сфери: $[\text{BiI}_4]^x$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^x$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^x$, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^x$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^x$.
2. Вирахувати величину і знак заряду центрального атому таких КС: $\text{K}_2[\text{PtBr}_4]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $\text{K}[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_2)_2]$. Назвати перераховані комплексні сполуки.
3. Написати реакції одержання наступних КС: $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.
4. Що таке константа нестійкості (K_n) комплексного іону? Написати вираз K_n для комплексного іону $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, і її значення.
5. Чим відрізняються комплексні сполуки від подвійних солей? Пояснити на прикладі таких сполук:
 - а) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ і $\text{K}[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$
 - б) $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ і $\text{Na}_2[\text{CuCl}_4]$
6. Класифікація комплексних іонів по заряду і природі лігандів. Навести приклади.
7. Які типи ізомерії характерні для КС? Навести приклади.
8. Які сполуки називаються внутрікомплексними? Написати формули двох-трьох хелатних сполук.
9. Що характеризує дендантність ліганду? Навести приклади лігандів, що проявляють різні значення дендантності.
10. Які типи зв'язків утворюються при утворенні хелатних сполук?
11. Який хімізм реакції між трилоном Б та іонами металів?
12. Що таке клатратні і кластерні КС?

Задачі та вправи для самостійного виконання

1. Написати формули таких КС, обґрунтувати вибір центрального атому та навести їх назви: $3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$, $2\text{Ca}(\text{CN}_2)\cdot\text{Fe}(\text{CN})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{CoCl}_3\cdot 5\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{KCl}\cdot\text{PtCl}_4\cdot\text{NH}_3$.
2. Написати рівняння дисоціації в розчині комплексних іонів таких сполук і виразити їх константою нестійкості: $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_3$.

3. З яких валентнонасичених молекул складаються такі КС: $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $\text{Cs}[\text{AuCl}_4]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$.
4. Написати графічні формули цис- і транс-ізомерів тетрахлородіамін платини-IV.
5. Скільки г трилону Б необхідно взяти для виготовлення 250 мл 0,02 н розчину?

Відповідь: 0,93 г

6. Визначити процентний вміст феруму в гемоглобіні, якщо відомо, що його молекула вміщує 4 атоми феруму. Молекулярна маса гемоглобіну близько 65000.

Відповідь: 0,34 %

7. Вирахувати загальну твердість води, якщо для зв'язування іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} на 100 мл води витрачено 25 мл 0,02 н розчину трилону Б.

Відповідь: 5 мг-екв/л.

Методика експерименту і порядок виконання лабораторної роботи № 16: Комплексні сполуки, їх одержання та властивості.

Дослід 1. Одержання КС з катіонним комплексом.

Одержати осад купрум(II) гідрооксиду, наливши в пробірку 2-3 краплі розчину купрум(II) сульфату і такий же об'єм розчину натрій гідрооксиду. До осаду додати 1-2 краплі 25 % розчину аміаку. Що відбувається? Порівняйте забарвлення іонів Cu^{2+} в розчині купрум(II) сульфату і забарвлення одержаного розчину. Присутністю яких іонів обумовлене забарвлення розчину? Написати рівняння реакцій, що проходять при цьому.

Дослід 2. Одержання КС з аніонним комплексом.

В дві пробірки внести по 2-3 краплі гідраргірум(II) нітрату. В одну додати розчин калій йодиду до повного розчинення оранжевого осаду гідраргірум(II) йодиду, а другу залишити для контролю. Дослідити наявність іонів Hg^{2+} в обох пробірках, додаючи в кожен з пробірок по краплі розчину натрій гідрооксиду. З якого розчину випаде жовтий осад гідраргірум(II) оксиду? Чому в другій пробірці не випадає осад під дією лугу? Написати рівняння реакцій, що характеризують хімізм проведених дослідів.

Дослід 3. Комплексні сполуки в реакціях обміну.

В пробірку наливають 2-3 краплі розчину купрум(II) сульфату, додають такий же об'єм розчину комплексної солі калій гексаціано-II-ферата. Написати молекулярне та іонне рівняння.

Дослід 4. Електролітична дисоціація подвійної солі і комплексної солі.

а) Налити в три пробірки по 2-3 краплі розчину солі Мора $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$. В першу пробірку долити розчин натрій гідрооксиду до лужної реакції і легко нагріти. Дослідити лакмусовим папірцем і по запаху газ, що виділився. В другу пробірку до розчину солі Мора додати 2-3 мл розчину амоній сульфідру, а в третю - стільки ж розчину барій хлориду. Написати реакції в молекулярному та іонному вигляді і відзначити колір осадів, що утворилися. На присутність яких іонів в розчині подвійної солі вказують ці реакції?

б) Перевірити дією розчину амоній сульфідру чи виявляються іони Fe^{2+} в розчині калій гексаціано-II-ферату. Чи випаде осад ферум(II) сульфідру чорного

кольору? Чому? Відповіси на питання поставлені в ході роботи, та записати відповідні рівняння реакції. Чим відрізняються подвійні солі від комплексних?

Дослід 5. Комплексні сполуки в окисно-відновних реакціях.

а) Відновлення калій гексаціано-III-ферату.

В пробірку внести 2-3 краплі 0,1 н розчину калій йодиду, 3 мл 2 н розчину хлоридної кислоти і 2 мл бензену. Відзначити, що шар бензену залишився безбарвним. Додати 2 мл розчину комплексної солі і перемішати розчин. По забарвленню бензольного розчину переконатися в тому, що виділився вільний йод. Написати рівняння реакцій взаємодії калій гексаціано-III-ферату з калій йодидом (*хлоридної кислоти в реакцію не писати*). Вказати окислювач і відновник.

б) Окиснення калій гексаціано-II-ферату.

В пробірку помістити 2-3 краплі розчину калій перманганату, підкислити 2 н сульфатною кислотою і додати по краплях розчин калій гексаціано-II-ферату до знебарвлення розчину. Написати рівняння реакцій, враховуючи, що комплекс феруму-III з таким же координаційним числом, а калій перманганат в кислому середовищі відновлюється в манган(II) сульфат.

Дослід 6. Одержання хелату кальцію.

В дві пробірки налити по 1 краплі розведеного розчину кальцій хлориду. В одну пробірку додати 1 мл трилону Б, а в другу 1 краплю дистильованої води. В обидві пробірки додати по 1 краплі амоній оксалату. Що спостерігається в результаті реакції, в якій з пробірок утворився осад. Написати рівняння реакцій, що проходять в обох пробірках.

Узагальнення результатів та залік теми.

Рекомендована література Базова

1. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Ключєва Р.Г. Загальна та неорганічна хімія. Харків: Пранф, 2000.
2. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія. К.: Вища школа, 1998.
3. Мороз А.С., Луцевич Д.Д., Яворська Л.П. Медична хімія. Вінниця: Нова книга, 2006.

ТЕМА 14: КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ (КС)

Теоретичні питання

Сучасний зміст поняття КС. Будова КС: центральний атом, ліганди, координаційне число, внутрішня і зовнішня сфера КС (по Вернеру). Номенклатура КС. Природа хімічного зв'язку в КС (методом МО і ВЗ, поняття про поле лігандів). Спектри і магнітні властивості КС. Здатність різних елементів до комплексоутворення. Утворення і дисоціація КС в розчинах. Константа утворення і константа нестійкості.

Комплексні кислоти, основи, солі, π - комплекси. Карбоніли металів. Хелатні і макроциклічні КС. Кластерні і клатратні сполуки. Біологічна роль КС. Металоферменти, поняття про будову їх активних центрів. Утворення комплексів між неорганічними і біологічними сполуками. Металопротеїни. Хімічні основи використання КС у фармацевтичному аналізі та медицині.

Дати письмові відповіді на контрольні питання

13. Вирахувати величину і знак заряду комплексного іону та скласти формули КС, дописавши іони зовнішньої сфери: $[\text{BiI}_4]^x$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^x$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^x$, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^x$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^x$.
14. Вирахувати величину і знак заряду центрального атому таких КС: $\text{K}_2[\text{PtBr}_4]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $\text{K}[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_2)_2]$. Назвати перераховані комплексні сполуки.
15. Написати реакції одержання наступних КС: $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.
16. Що таке константа нестійкості (K_n) комплексного іону? Написати вираз K_n для комплексного іону $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, і її значення.
17. Чим відрізняються комплексні сполуки від подвійних солей? Пояснити на прикладі таких сполук:
а) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ і $\text{K}[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$
б) $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ і $\text{Na}_2[\text{CuCl}_4]$
18. Класифікація комплексних іонів по заряду і природі лігандів. Навести приклади.
19. Які типи ізомерії характерні для КС? Навести приклади.
20. Які сполуки називаються внутрікомплексними? Написати формули двох-трьох хелатних сполук.
21. Що характеризує дендантність ліганду? Навести приклади лігандів, що проявляють різні значення дендантності.
22. Які типи зв'язків утворюються при утворенні хелатних сполук?
23. Який хімізм реакції між трилоном Б та іонами металів?

24. Що таке клатратні і кластерні КС?

Задачі та вправи для самостійного виконання

8. Написати формули таких КС, обґрунтувати вибір центрального атому та навести їх назви: $3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$, $2\text{Ca}(\text{CN})_2\cdot\text{Fe}(\text{CN})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{CoCl}_3\cdot 5\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{KCl}\cdot\text{PtCl}_4\cdot\text{NH}_3$.

9. Написати рівняння дисоціації в розчині комплексних іонів таких сполук і виразити їх константою нестійкості: $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_3$.

10.3 яких валентнонасичених молекул складаються такі КС: $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $\text{Cs}[\text{AuCl}_4]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$.

11. Написати графічні формули цис- і транс-ізомерів тетрахлородіамін платини-IV.

12. Скільки г трилону Б необхідно взяти для виготовлення 250 мл 0,02 н розчину?

Відповідь: 0,93 г

13. Визначити процентний вміст феруму в гемоглобіні, якщо відомо, що його молекула вміщує 4 атоми феруму. Молекулярна маса гемоглобіну близько 65000.

Відповідь: 0,34 %

14. Вирахувати загальну твердість води, якщо для зв'язування іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} на 100 мл води витрачено 25 мл 0,02 н розчину трилону Б.

Відповідь: 5 мг-екв/л.

Методика експерименту і порядок виконання лабораторної роботи № 16: Комплексні сполуки, їх одержання та властивості.

Дослід 1. Одержання КС з катіонним комплексом.

Одержати осад купрум(II) гідроксиду, наливши в пробірку 2-3 краплі розчину купрум(II) сульфату і такий же об'єм розчину натрій гідроксиду. До осаду додати 1-2 краплі 25 % розчину аміаку. Що відбувається? Порівняйте забарвлення іонів Cu^{2+} в розчині купрум(II) сульфату і забарвлення одержаного розчину. Присутністю яких іонів обумовлене забарвлення розчину? Написати рівняння реакцій, що проходять при цьому.

Дослід 2. Одержання КС з аніонним комплексом.

В дві пробірки внести по 2-3 краплі гідраргірум(II) нітрату. В одну додати розчин калій йодиду до повного розчинення оранжевого осаду гідраргірум(II) йодиду, а другу залишити для контролю. Дослідити наявність іонів Hg^{2+} в обох пробірках, додаючи в кожен з пробірок по краплі розчину натрій гідроксиду. З якого розчину випаде жовтий осад гідраргірум(II) оксиду? Чому в другій пробірці не випадає осад під дією луку? Написати рівняння реакцій, що характеризують хімізм проведених дослідів.

Дослід 3. Комплексні сполуки в реакціях обміну.

В пробірку наливають 2-3 краплі розчину купрум(II) сульфату, додають такий же об'єм розчину комплексної солі калій гексаціано-II-ферата. Написати молекулярне та іонне рівняння.

Дослід 4. Електролітична дисоціація подвійної солі і комплексної солі.

а) Налити в три пробірки по 2-3 краплі розчину солі Мора $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$. В першу пробірку долити розчин натрій гідроксиду до лужної реакції і легко нагріти. Дослідити лакмусовим папірцем і по запаху газ, що виділився. В другу пробірку до розчину солі Мора додати 2-3 мл розчину амоній сульфідру, а в третю - стільки ж розчину барій хлориду. Написати реакції в молекулярному та іонному вигляді і відзначити колір осадів, що утворилися. На присутність яких іонів в розчині подвійної солі вказують ці реакції?

б) Перевірити дією розчину амоній сульфідру чи виявляються іони Fe^{2+} в розчині калій гексаціано-ІІ-ферату. Чи випаде осад ферум(ІІ) сульфідру чорного кольору? Чому? Відповіси на питання поставлені в ході роботи, та записати відповідні рівняння реакції. Чим відрізняються подвійні солі від комплексних?

Дослід 5. Комплексні сполуки в окисно-відновних реакціях.

а) Відновлення калій гексаціано-ІІІ-ферату.

В пробірку внести 2-3 краплі 0,1 н розчину калій йодиду, 3 мл 2 н розчину хлоридної кислоти і 2 мл бензену. Відзначити, що шар бензену залишився безбарвним. Додати 2 мл розчину комплексної солі і перемішати розчин. По забарвленню бензольного розчину переконатися в тому, що виділився вільний йод. Написати рівняння реакцій взаємодії калій гексаціано-ІІІ-ферату з калій йодидом (*хлоридної кислоти в реакцію не писати*). Вказати окислювач і відновник.

б) Окиснення калій гексаціано-ІІ-ферату.

В пробірку помістити 2-3 краплі розчину калій перманганату, підкислити 2 н сульфатною кислотою і додати по краплях розчин калій гексаціано-ІІ-ферату до знебарвлення розчину. Написати рівняння реакцій, враховуючи, що комплекс феруму-ІІІ з таким же координаційним числом, а калій перманганат в кислому середовищі відновлюється в манган(ІІ) сульфат.

Дослід 6. Одержання хелату кальцію.

В дві пробірки налити по 1 краплі розведеного розчину кальцій хлориду. В одну пробірку долити 1 мл трилону Б, а в другу 1 краплю дистильованої води. В обидві пробірки додати по 1 краплі амоній оксалату. Що спостерігається в результаті реакції, в якій з пробірок утворився осад. Написати рівняння реакцій, що проходять в обох пробірках.

Узагальнення результатів та залік теми.