**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

**ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**Ю.В. Карпенко, Л.О. Омельянчик, Т.В. Панасенко, О.А. Бражко**

**КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ**

Лабораторний практикум для здобувачів ступеня вищої освіти бакалавра спеціальності «Хімія» освітньо-професійної програми «Хімія»

Затверджено

вченою радою ЗНУ

Протокол від

Запоріжжя

2019

УДК:54-3(076.5)

К637

Карпенко Ю.В., Омельянчик Л.О., Панасенко Т.В., Бражко О.А. Комплексні сполуки: лабораторний практикум для здобувачів ступеня вищої освіти бакалавра спеціальності «Хімія» освітньо-професійної програми «Хімія». Запоріжжя: Запорізький національний університет, 2019. 69 с.

У лабораторному практикуму відповідно до робочої програми навчальної дисципліни «Комплексні сполуки» подано матеріал для студентів-бакалаврів.Наводяться теоретичні поняття відносно утворення комплексів, їх дисоціації та розрахунків констант нестійкості. Основна увага приділяється методикам виконання якісних реакцій та дослідженням констант даних комплексів різними фізико-хімічними методами.

Для закріплення та систематизації вивченого програмного матеріалу розроблено розрахункові завдання для самостійної роботи студентів, також запропоновано контрольні питання з кожної теми.

Рецензент

*Н.П. Лашко*, кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії

Відповідальний за випуск

*О. А. Бражко*, доктор біологічних наук, професор, завідувач кафедри хімії

**ЗМІСТ**

|  |  |
| --- | --- |
| Список скорочень………………………………………………………………. | 4 |
| Вступ…..………………………………………………………………………… | 5 |
| Правила безпеки під час роботи у хімічній лабораторії…………………….. | 6 |
| **ТЕМА 1:** ДОСЛІДЖЕННЯ АНАЛІТИЧНИХ РЕАКЦІЙ НА ОСНОВІ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК.………………………………………………………………………... | 9 |
| Лабораторна робота №1………………………………………………………… | 11 |
| **ТЕМА 2:**ВИВЧЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ Fe3+‑SCN– МЕТОДОМ ІЗОМОЛЯРНИХ СЕРІЙ……………………………… | 20 |
| Лабораторна робота №2………………………………………………………… | 25 |
| **ТЕМА 3:** ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ СТІЙКОСТІ РОДАНІДНОГО КОМПЛЕКСУ ФЕРУМУ (III)………………………………………………….. | 28 |
| Лабораторна робота №3………………………………………………………… | 32 |
| Розрахункові завдання з розділу 1.............................................................. | 38 |
| **ТЕМА 4:** ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ КУПРУМ(ІІ)-ГЛІЦИН МЕТОДОМ pН-ТИТРУВАННЯ……………………... | 38 |
| Лабораторна робота №4………………………………………………………… | 42 |
| **ТЕМА 5:**ВИЗНАЧЕННЯ СТУПІНЧАСТИХ КОНСТАНТ УТВОРЕННЯ АМІАЧНИХ КОМПЛЕКСІВ АРГЕНТУМУ МЕТОДОМ ЛЕДЕНА………… | 46 |
| Лабораторна робота №5………………………………………………………… | 48 |
| **ТЕМА 6:**ВИЗНАЧЕННЯ СТУПІНЧАСТИХ КОНСТАНТ НЕСТІЙКОСТІ РОДАНІДНИХ КОМПЛЕКСІВ КОБАЛЬТУ(ІІ) МЕТОДОМ Б’ЄРУМА…… | 50 |
| Лабораторна робота №6………………………………………………………… | 53 |
| Розрахункові завдання з розділу 2................................................................ | 56 |
| Глосарій………………………………………………………………………….. | 57 |
| Додатки………………………………………………………………………….. | 62 |
| Рекомендована література……………………………………………. | 67 |

**СПИСОК СКОРОЧЕНЬ**

ЗНУ – Запорізький національний університет

ЕДТА – етилендіамінтетраацетат

КЧ – координаційне число

БАР – біологічно активна речовина

ІЧ-спектр – інфрачервоний спектр

КПЗ – комплекс з переносом заряду

ТКО – температурний коефіцієнт опору

**📚**-теоретичні відомості

**☝**- зверніть увагу

⯑ - завдання (питання) для самоконтролю

🖉 - поняття

Описание: flask-full_318-11441 - лабораторна робота

 - інформація для старшого лаборанта

**ВСТУП**

Лабораторний практикум створено для здобувачів ступеня вищої освіти бакалавра спеціальності «Хімія» освітньої програми «102 Хімія»денної форми навчання з метою надання допомоги в підготовці до лабораторних робіт із освоєння теоретичного матеріалу та осмислення професійних умінь хіміка в галузі дослідження комплексних сполук.

Комплексні сполуки широко використовують як в якісному, так і в кількісному аналізі речовин. Найчастіше їх застосовують у гравіметричному, титриметричному, спектрофотометричному аналізі, при маскуванністоронніх йонів та розчиненні осадів.

Більшість металів, що входять до складу живих організмів, необхідних для їх життєдіяльності знаходяться у вигляді комплексних сполук. З процесами комплексоутворювача головним чином і пов'язані біологічні функції мікроелементів з групи *d*-елементів.

**Метою** викладання навчальної дисципліниє узагальнити знання про будову, номенклатуру і властивості координаційних сполук, отримання та їх застосування в хімічному аналізі; формування у студентів вміння на основі хімічної структури характеризувати фізичні та хімічні властивості, методи їх ідентифікації, кількісного аналізу, а також пояснювати взаємозв’язок між хімічною будовою і біологічною дією.

Основними **завданнями** вивчення дисципліни «Комплексні сполуки» є: теоретичне і практичне ознайомлення із перспективними напрямками використання комплексних сполук в аналізі, зокрема в методах ідентифікації, визначення, розділення та концентрування неорганічних та органічних речовин.

Згідно з вимогами освітньо-професійної програми студенти повинні досягти таких компетентностей:

* на основі хімічної структури вміти характеризувати фізичні та хімічні властивості комплексних сполук;
* досліджувати вплив різних факторів (природи центрального атома, лігандів, іонної сили розчину, кислотності середовища тощо) на склад і стійкість комплексів;
* визначати склади і константи стійкості комплексних сполук різними методами (ізомолярних серій, зсуву рівноваги, методами рН-титрування, Ледена, Б’єрума);
* проводити кількісний аналіз речовин різними методами із застосуванням комплексних сполук в якості осаджувачів, фотометричних реагентів тощо;
* обчислити вміст визначуваного компонента за даними аналізу та оформити отримані результати;
* використовувати знання і навички, одержані при вивченні курсу для вирішення теоретичних та експериментальних завдань при проходженні спеціальних дисциплін, а також в подальшій трудовій діяльності.

**Предмет** навчальної дисципліни «Комплексні сполуки» включає методи визначення складу і констант стійкості моноядерних, багатоядерних і різнолігандних комплексів та способи застосування комплексних сполук у хімічному аналізі.

В результаті вивчення даної навчальної дисципліни студент повинен

**знати:**

* основні принципи застосування комплексних сполук в аналітичній хімії;
* умови утворення комплексних сполук в розчині;
* рівноваги комплексних сполук;
* вплив різних факторів (природи центрального атома, лігандів, іонної сили розчину,
* кислотності середовища тощо) на склад і стійкість комплексів;
* методи визначення складу і констант стійкості комплексних сполук;
* галузі застосування комплексних сполук в хімічному аналізі.

**вміти***:*

* визначати склади і константи стійкості комплексних сполук різними методами
* (ізомолярних серій, зсуву рівноваги, методами рН-титрування, Ледена, Б’єрума);
* вибрати метод кількісного визначення компонента залежно від його вмісту в досліджуваному об’єкті;
* проводити кількісний аналіз речовин різними методами із застосуванням
* комплексних сполук в якості осаджувачів, фотометричних реагентів тощо;
* обчислити вміст визначуваного компонента за даними аналізу та оформити отримані результати.

**Міждисциплінарні зв’язки.** Навчальна дисципліна «Комплексні сполуки» продовжує підготовку студентів і базується на знаннях при вивченні дисциплін : «Неорганічна хімія», «Органічна хімія», «Фізичні методи дослідження речовини», «Аналітична хімія», «Фізична хімія», «Електрохімія», «Оптичні методи аналізу».

Набуті студентами знання та навички з дисципліни «Комплексні сполуки» будуть необхідні їм при складанні комплексного кваліфікаційного екзамену, у подальшій професійній діяльності.

**☝ПРАВИЛА БЕЗПЕКИ ПІД ЧАС РОБОТИ**

**У ХІМІЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ**

1. Забороняється працювати одному в лабораторії, оскільки в разі нещастя нікому подати допомогу потерпілому і ліквідувати наслідки нещасного випадку.

2. Кожний працюючий повинен знати, де знаходяться в лабораторії засоби протипожежного захисту (ящик з просіяним піском та совком для нього, протипожежна ковдра, заряджений вогнегасник) та аптечка, яка містить все необхідне для надання першої допомоги (розчини КМnО4, Н3ВО3, NаНСО3 і дийоду І2, спирт, вата, бинти, пластир, мазь від опіків).

3. Під час роботи в лабораторії слід дотримуватися правил техніки безпеки.

4. Не можна починати роботу, поки не засвоїш всієї техніки її виконання.

5. Категорично забороняється брати речовини руками і пробувати їх на смак. Нюхати речовини можна, лише обережно направляючи на себе гази чи пару легкими рухами рук. Не можна нахилятися над посудом і вдихати на повні груди.

6. Всі досліди виконують лише в чистому посуді. Після кожного експерименту посуд зразу ж необхідно помити.

7. Під час роботи необхідно дотримуватись чистоти, охайності. Слідкувати, щоб речовини не потрапляли на руки і обличчя, тому щодеякі з них (кислоти, луги та ін.) викликають. руйнування шкіри і слизових оболонок.

8. Економновитрачати реактиви, дистильовану воду, електроенергію і газ. Після закінчення роботи необхідно виключити воду і електроенергію.

9. Категорично забороняється в лабораторії їсти, пити воду, курити.

**Правила роботи з небезпечними, легкозаймистими і**

**токсичними речовинами.**

1. Всі роботи з небезпечними і токсичними речовинами (приклад: дибром, органічні розчинники (приклад: хлороформ, ацетон, бензол, толуол), нітроген діоксид (NО2), тощо) необхідно проводити лише у витяжній шафі, причому дверці шафи повинні бути опушеними на 1/2, і в гумових рукавичках.

2. Досліди з легкозаймистими, вогненебезпечними, рідинами (приклад: ефір, ацетон, бензол чи інші органічні розчинники), пов'язані з нагріванням, необхідно проводити на попередньо нагрітій водяній бані з вимкнутим пальником. При роботі завжди треба мати поблизу листовий азбест і пісок**.**

3. Якщо розлили вогненебезпечну речовину, необхідно виключити всі пальники, засипати піском розлиту речовину, потім обережно все зібрати і викинути у спеціально відведену тару.

4. Необхідно вміти користуватися вогнегасником, який є в лабораторії аналітичної хімії.

5. При загоранні одежі треба накинути на потерпілого азбестові листи, які повинні лежати постійно в лабораторії.

**Робота з отруйними речовинами**

1. Всі роботи з отруйними і їдкими речовинами необхідно проводити у витяжній шафі з опущеними на 1/3 дверцятами шафи.

2. Прилад у витяжній шафі не розбирають, до тих пір, поки з шафи не буде витіснений весь газ чи пара речовини.

3. Подрібнення їдких лугів, калій перманганату тощо необхідно проводити у витяжній шафі з опущеними дверцями шафи на 2/3 і в гумових рукавичках.

4. При розчиненні концентрованої сульфатної кис­лоти у воді, при приготуванні хромової суміші, при змішуванні сильних кислот (приклад: нітратної і сульфатної кислот, нітратної з хлоридною слід користуватися тільки тонкостінним посудом.

5. Гарячі рідини не можна вливати у товстостінний посуд.

6. Не можна виливати у раковини залишки кислот, лугів і вогненебезпечних речовин. Ці рідини зливають у спеціальні склянки, які знаходяться у витяжній шафі.

**Перша допомога при опіках та отруєннях**

1. При порізі рук склом необхідно, насамперед, видалити пінцетом шматочки скла з рани. Потім змастити рану спиртовим розчином йоду, прикрити шматочком марлі і вати, накласти пов’язку. Якщо кровотеча відразу не припиняється, то слід докласти шматочок кровоспинної вати. Її можна приготувати в лабораторії, змочити вату 10% -им розчином ферум хлориду або 3%-им розчином перекису водню. При сильній кровотечі, яка виникла при пораненні більш великих кровоносних судин, треба тимчасово перетягнути руку еластичним джгутом з гумової трубки, відправити хворого   
в травматологічний пункт.

2. При незначних теплових опіках шкіру необхідно обробити примочками з етанолу або водним розчином КМnО4 з масовою часткою речовини 5%.

3. При "хімічних опіках" їдкими речовинами (кислотами чи лугами) необхідно промити уражене місце великою кількістю водопровідної води, а тоді водним розчином NaHCO3, з масовою часткою речовини 3% (розведеним роз­чином СН3СООН), після чого знову промити великою кількістю води. Аналогічним способом запобігають пошкодженню одягу та взуття, коли на них попадають кислота або луг. При потраплянні хімічних речовин в очі, їх необхідно промити великою кількістю води, потім розведеним розчином борної кислоти Н3ВО3, і негайно звернутися до лікаря.

4. При вдиханні парів диброму треба глибоко подихати над етанолом, а тоді випити молоко і вийти на свіже повітря.

5. Не можна пробувати на смак і нюхати отруйні і взагалі невідомі речовини.

6. При випадковому потраплянні реактивів всередину рекомендується випити якомога більше води. Потім необхідно: а) при отруєнню лугами випити розчин ацетатної, етанової або лимонної кислоти з масовою часткою розчиненої речовини 2%; б) при отруєнні кислотами випити стакан розчину натрій гідроген карбонатуз масовою часткою розчиненої речовини2%.

7. При будь-якому отруєннінеобхідно створити більший приток свіжого повітря або винести потерпілого на свіже повітря.

8. При опіках гарячими органічними розчинниками необхідно промити обпечене місце, найчастіше етиловим спиртом, потім водою.

**Обладнання і техніка лабораторних робіт**

1. Місце налабораторному столі, за яким працює студент у лабораторії аналітичної хімії, закріпляється за ним на весь час його роботи. Це робоче місце студента, за збереження якого він відповідає.

2. На робочому місці не повинно бути сторонніх речей, які не мають відношення до виконання завдань.

3. Кожен студент повинен виконувати всі досліди тількина своєму робочому місці.

4. **Реактиви відбирають** піпеткою і переносять, не торкаючись кінчикомпіпетки до стінок пробірки чи іншого посуду, в якому проводять реакцію. Для роботи набирають у піпетку небагаторозчину, оскільки невикористану частину розчину реактивуне можна зливати назад у склянку з реактивом. Склянки з реактивами повинні знаходитися на постійних місцях, виймати їх з ящика чи переносити зі столу на інший, брати будь-який посуд, прилади і т.п. з чужого робочого місця категорично забороняється.

5. Перш, ніж залишити лабораторію, кожен студент повиненприбрати своє робоче місце, закрити водопровідні крани тавимкнути електрику біля свого місця роботи.

**В лабораторії забороняється:**

1. Працювати на несправному устаткуванні.
2. Лишати працюючі прилади без догляду.
3. Їсти їжу в лабораторіях, пити з хімічного посуду.
4. Відмірювати концентровані кислоти і луги, втягуючи їх ротом   
   у піпетку.
5. Зберігати летючі й легкозаймисті речовини поблизу джерел тепла, відкритого вогню, працюючих приладів.
6. Ставити в термостат легкозаймисті речовини.
7. Торкатися голими руками до проводів заземленого устаткування, що може бути під напругою.

**ТЕМА 1: ДОСЛІДЖЕННЯ АНАЛІТИЧНИХ РЕАКЦІЙ НА ОСНОВІ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК**

**📚**

**Теоретична частина**

**План**

1. Якісний аналізв аналітичній хімії.

2. Загальні хімічні властивості комплексних сполук.

3. Типи найбільш поширених комплексів.

**Основні терміни та поняття:** якісний аналіз,специфічна реакція, групова реакція,дисоціація комплексів, константа нестійкості.

**1. Якісний аналіз в аналітичній хімії**

Для визначення якісного хімічного складу речовин користуються як хімічними, так і фізико-хімічними методами аналізу.

Хімічні методи базуються на використанні хімічних реакцій певного елемента з різними реагентами. У якісному аналізі використовуються аналітичні реакції. Аналітична реакція – це реакція, що супроводжується яким-небудь зовнішнім ефектом (утворенням або розчиненням осаду, виділенням газу, зміною кольору розчину й т.д.), який дозволяє зробити висновок про наявність відповідних іонів або молекул в аналізованій речовині. Аналітичні реакції діляться на специфічні й групові.

**Специфічна реакція** – це аналітична реакція, зовнішній ефект якої характерний тільки для даного іона або сполуки. За допомогою специфічної реакції іон може бути виявлений у присутності інших іонів.

**Групова реакція** – це реакція, зовнішній ефект якої характерний для групи іонів. За допомогою групових реакцій суміші іонів розділяють на аналітичні групи.

Більшість аналітичних реакцій виконується у водних розчинах. Так як переважна більшість неорганічних сполук у розчинах дисоційовані, то при аналізі практично визначаються не елементи взагалі, а іони. Тому якісний аналіз поділяється на аналіз (відкриття) катіонів і аніонів.

**2. Загальні хімічні властивості комплексних сполук**

Хімічні властивості комплексів в основному такі ж, як у відповідних їм класів сполук. Особливістю є дисоціація комплексів та їх руйнування сильними кислотами та основами. Дисоціація відбувається ступінчасто: спочатку сполука дисоціює на йони зовнішньої сфери та комплексний йон (1 ступінь), потім комплексний йон – на комплексоутворювач та ліганди (2 ступінь), причому дисоціація по 2-ому ступеню незначна та ступінчаста:

**K3[Fe(CN)6] → 3K+ + [Fe(CN)6]3–**

**[Fe(CN)6]3– → Fe3+ + 6CN–.**

Кислоти та основи руйнують комплекси за різними механізмами. У випадку кислот комплекс руйнується за рахунок витіснення сильнішою кислотою слабшої, аніон якої входить до складу комплексу як ліганд, або утворення сполуки з лігандами (у випадку нейтральних молекул). Можливе також утворення нерозчинної солі комплексоутворювача. У випадку основ процес полягає в утворенні нерозчинного гідроксиду комплексоутворювача. Цей процес проходить не завжди і залежить від значень константи нестійкості комплексу та добутку розчинності відповідного гідроксиду.

**Na3[Ag(S2O3)2] + 4HNO3 = 3NaNO3 + AgNO3 + 2H2S2O3,**

**Na2[Cu(CN)4] + KOH = 2NaCN + Cu(OH)2 + 2KCN.**

Реакції, в результаті яких одержують комплекси, називають реакціями комплексоутворення.

**3. Типи найбільш поширених комплексів**

Виключний інтерес для аналітичної хімії представляють комплекси, у яких лігандами є молекули амоніаку. Схильність солей до утворення комплексів з амоніаком настільки велика, що рівновага повністю зміщується в бік утворення комплексу. Так, наприклад, у розчині, що містить [Cu(NH3)4]2+, міститься лише один йон Cu2+ на 1·1011 комплексних йонів. Малорозчинні аргентум галогеніди також розчиняються у розчині амоніаку з утворенням безбарвних розчинних комплексів, що містять йон [Ag(NH3)2]+.

Йон Ni2+ утворює з амоніаком два комплексних йона. При додаванні до розчину, що містить йони Ni2+ , невеликої кількості розчину амоніаку в осад випадає нікель гідроксид Ni(OH)2 світлозеленого кольору. При внесенні деякого надлишку розчину амоніаку осад розчиняється, розчин набуває темно-синього забарвлення, що містить йони [Ni(NH3)4]2+ , а з великим надлишком амоніаку утворюється йон [Ni(NH3)6]2+ і розчин забарвлюється у блакитний колір.

Кобальт з амоніаком утворює ряд комплексних сполук. Якщо до розчину, що містить кобальт (ІІ) хлорид і амоній хлорид, додати розчин амоніаку, то Со2+ зразу ж окиснюється до Со3+ киснем повітря і утворюється комплекс [Со(NH3)6]Сl3 жовтого кольору. З маточного розчину виділяється інший комплекс – [Со(NH3)5Н2О]Сl3 рожевого кольору. У цьому комплексі одна молекула води заміщує одну молекулу амоніаку; координаційне число кобальту залишається рівним 6. У обох цих комплексах хлорид-іони знаходяться в зовнішній координаційній сфері і можуть бути осаджені йонами Аg+. При нагріванні до 100°С комплекс [Со(NH3)5Н2О]Cl3 втрачає молекулу води; при цьому утворюється комплекс [Со(NH3)5Cl]Cl2 червоно-пурпурового забарвлення. У цьому комплексі тільки два йона Cl– осаджуються йонами Аg+, а третій йон Cl– міцно зв’язаний у внутрішній координаційній сфері. Існує також комплекс [Со(NH3)4Cl2]Cl, у якому за допомогою Аg+ виявляється тільки один йон Cl–.

Солі Хрому утворюють з амоніаком теж декілька комплексних йонів, які сильно відрізняються забарвленням:

* [Сr(NH3)6]3+ – жовтий;
* [Сr(NH3)5Cl]2+ – пурпурово-червоний;
* [Сr(NH3)4Cl2]+ – зелений;
* [Сr(NH3)2Cl4]––темно-зелений.

На відміну від йонів Со2+, Ni2+, Cu2+, Cr2+, Ag+, Hg2+, які легко утворюють комплекси з амоніаком, йони Аl3+, Fe2+, Fe3+ амоніачних комплексів не утворюють. Однозарядні йони металів у більшості випадків зв’язують дві, двозарядні – чотири, тризарядні – шість молекул амоніаку. Елемент, що має змінні ступені окиснення, утворює комплекси, у яких координаційне число комплексоутворювача збільшується із збільшенням ступеня окиснення. Для аналітичної хімії являють інтерес цілий ряд галогенокомплексів з галогеном у внутрішній координаційній сфері з різними катіонами у зовнішній координаційній сфері:[BF4]– ; [SnCl6]2– ; [PtCl6]2– та ін.

Надзвичайно стійкими є комплексні ціаніди: [Ag(CN)2]–; [Cu(CN)2]–; [Cu(CN)4]3–; [Au(CN)2]–; [Fe(CN)6]3–; [Fe (CN)6]4– та ін.

Стійкість комплексів характеризується константою рівноваги дисоціації комплексного йона. Наприклад:

**[Ag(CN)2]–→ Ag+ +2CN–,**

.

Така константа рівноваги Kнест. називається константою нестійкості комплексного йона. Величина, обернена константі нестійкості, називається константою стійкості комплексу. До складу комплексних йонів можуть входити і аніони кисневмісних кислот. Наприклад:

; ;

У першому випадку займає одне координаційне місце у Со3+ , а у другому – два місця. У обох випадках координаційне число йона-комплексоутворювача дорівнює 6.



**Лабораторна робота №1**

Мета: ознайомитись з якісними реакціями на катіони металів аналітичних груп та набути практичні навички їх виконання; опрацювати методики отримання та дослідження комплексних сполук.

**Завдання:**

− вивчити загальну характеристику, фізичні, хімічні властивості комплексних сполук, що застосовуються в якісному аналізі;

− ознайомитися з будовою, фізико-хімічними властивостями, реакціями, що протікають при проведенні якісного аналізу комплексних сполук;

− опрацювати методи отримання комплексних сполук з неорганічними та органічними лігандами.

Хімічний посуд та прилади: пробірки, груші, скляні палички, предметні скельця, мікропіпетки на 1 і 2, 5 мл, стаканчики, електроплитка, фільтрувальний папір.

Реактиви: лабораторні реагенти загальної концентрації СM=0,5M (KCl,Na3[Co(NO2)6], NaCl, K[Sb(OH)6], NH4Cl, ZnCl2, AlCl3, MgCl2, FeCl2, FeCl3, K3[Fe(CN)6], K4[Fe(CN)6], NH4SCN, CuSO4, CoCl2, NiCl2, амоній та ацетатний буфер), 25% NH4OH, 2M HCl, 8-гідроксихінолін, алізарин, дитизон, диметилгліоксим, хлороформ, суміш ізоамілового спирту з ефіром, реактив Несслера, індикаторний папір, очищена вода.

Хід роботи

**1. Аналітичні реакції катіона калію, К+. Реакція з натрій гексанітрокобальтатом(III), Na3[Co(NO2)6].** Натрій гексанітрокобальтат(III) з катіонами К+ при рН 4-5 утворює жовтий осад комплексної солі K2Na[Co(NO2)6] – дикалій натрій гексанітрокобальтат(III) (рис. 1.1):

**2K+ + Na+ + [Co(NO2)6]3-→ K2Na[Co(NO2)6]↓**



Рисунок 1.1 – Будова і зовнішній вигляд комплексу K2Na[Co(NO2)6]

*Виконання реакції:* помістіть в пробірку 2-3 краплі розчину солі Калію й обережно додайте 1-2 краплі свіжоприготовленого розчину Na3[Co(NO2)6] або кілька кристаликів сухої солі. Виконанню реакції заважають іони NH4+, але осад (NH4)2Na[Co(NO2)6] легко розкладається при нагріванні. Тому реакцію варто проводити при нагріванні. Інші катіони I і II аналітичних груп проведенню цієї реакції не заважають. Якщо рН розчину > 7, то варто додати краплями 2 М розчин СH3COOH, якщо рН розчину < 3, то варто додати краплями 2 М розчин CH3COONa для досягнення необхідного значення рН,середовище із рН > 7 – неприпустиме.

**2. Аналітичні реакції катіона Натрію, Na+.Реакція з калій гексагідроксостибатом(V) K[Sb(OH)6].** Калій гексагідроксостибат(V) з іонами Na+ у нейтральному або слабко лужному середовищі (рН = 7-8) при охолодженні утворює білий кристалічний осад Na[Sb(OH)6] – натрій гексагідроксостибат(V) (рис. 1.2):

**Na++ [Sb(OH)6]-→ Na[Sb(OH)6] ↓**



Рисунок 1.2 – Будова і зовнішній вигляд комплексу Na[Sb(OH)6]

Осад Na[Sb(OH)6] розчинний у гарячій воді й частково в лугах.

Виконанню реакції заважають кислоти, які виділяють аморфний осад; іони амонію, котрі подібно кислотам теж виділяють аморфний осад:

**[Sb(OH)6]- + Н+→ HSbО3 ↓ + 3H2O**

Крім того, виконанню реакції заважають іони Li+ і Mg2+.

*Виконанняреакції:* візьміть у пробірку 5-6 крапель розчину будь-якої солі натрію й за допомогою універсального індикатора визначте рН середовища. Якщо середовище кисле (рН < 7), нейтралізуйте його, додаючи краплями КОН. Якщо середовище лужне (рН > 7), додайте краплями розчин оцтової кислоти (СН3СООН) до нейтральної реакції (рН ≈ 7). До цього розчину додайте 2‑3 краплі розчину K[Sb(OH)6]. Пробірку охолодіть під струменем холодної водопровідної води. Потирання стінок пробірки скляною паличкою прискорює процес випадання білого кристалічного осаду солі Na[Sb(OH)6].

**3.Аналітичні реакції катіона Амонію. Реакція з реактивом Несслера.** Реактив Несслера (суміш K2[HgІ4] і КОН) утворює із катіонами NH4+ осад червоно-бурого кольору [Hg2ONH2]I (йодид основи Міллона, рис. 1.3):

**NH4+ + 2[HgІ4]2- + 4OH–→ [Hg2ONH2]I ↓ + 7I– + 3H2O**

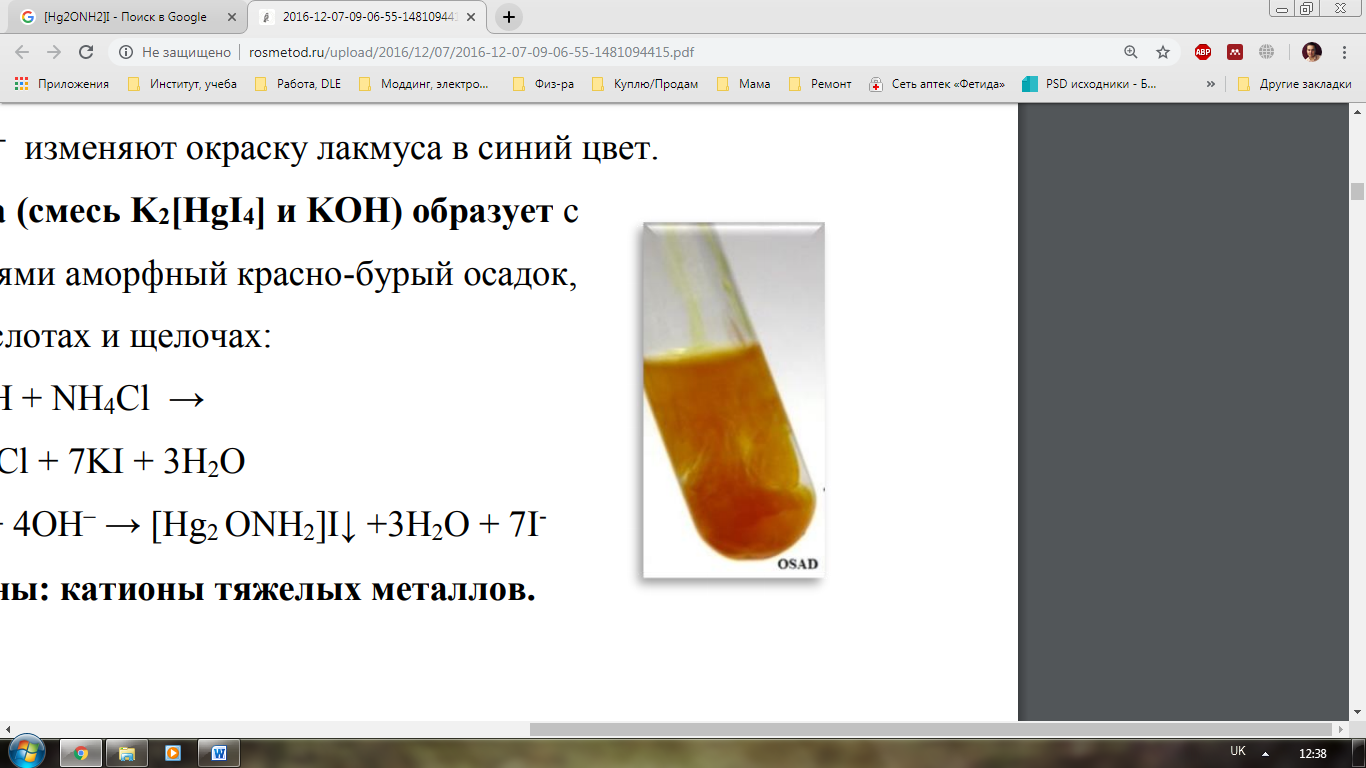


Рисунок 1.3 – Будова і зовнішній вигляд комплексу [Hg2ONH2]I

*Виконання реакції:* на предметне скло або в пробірку помістіть 1-2 краплі розчину солі амонію й додайте до нього 2-3 краплі реактиву Несслера.

Виконанню реакції заважають катіони металів (наприклад, Fe3+, Cr3+ і ін.), що утворюють у лужному середовищі забарвлені осади відповідних гідроксидів.

**4. Аналітичні реакції катіона Цинку. Реакція з дитизоном.** Іони Zn2+ з дитизоном (дифенілтіокарбазоном, Н2Dz) утворюють внутрішньокомплексну сіль червоного кольору (рис 1.4), розчинну в хлороформі (CHCl3).

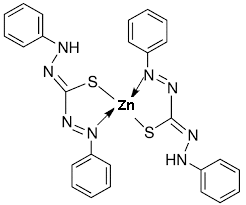


Рисунок 1.4 – Будова і зовнішній вигляд комплексу Zn2Dz

*Виконання реакції:* помістіть у пробірку 2-3 краплі розчину солі цинку, додайте 2-3 краплі ацетатного буфера й потім 2-3 краплі 10% розчину дитизону в хлороформі, енергійно струсіть пробірку; утворена в результаті реакції внутрішньокомплексна сіль, екстрагується в шар хлороформу, і він забарвлюється в червоний колір.

**5. Аналітичні реакції катіона Алюмінію. Реакція з алізарином.** Алізарин – C14H6O2(OH)2, утворює із Al(OH)3 внутрішньокомплексну сіль червоного кольору (алюмінієвий лак, рис. 1.5).

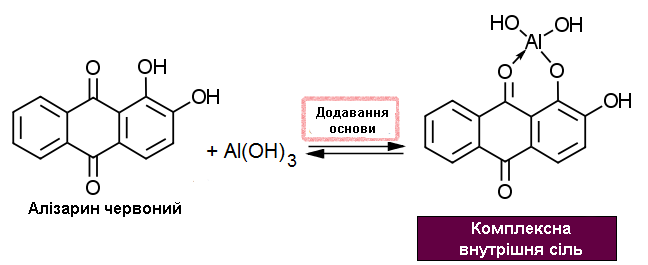


Рисунок 1.5 – Будова і зовнішній вигляд комплексу «алюмінієвий лак»

*Виконання реакції:* візьміть шматочок фільтрувального паперу й нанесіть на нього піпеткою 1 краплю розчину солі алюмінію. Потримаєте папір протягом 1-2 хвилини над відкритою склянкою з концентрованим (25%) розчином NH3. На папері утвориться Al(OH)3. У центр вологої плями нанесіть краплю алізарину й ще 1-2 хвилини потримаєте фільтрувальний папір над склянкою з концентрованим розчином NH3.

Підсушіть фільтрувальний папір над полум'ям газового пальника. При цьому зникає фіолетове забарвлення алізарину, а червона пляма алюмінієвого лаку залишається.

**6. Аналітичні реакції катіона Магнію. Реакція з 8-гідроксихіноліном, (C9H6NOH).** Іони Mg2+ в амоніачному середовищі (рН = 9-10) з 8‑гідроксихіноліном утворюють зеленувато-жовтий осад магній оксихінолят Mg(C9H6NO)2 (рис. 1.6):

**Mg2+  + 2C9H6NOH → Mg(C9H6NO)2 + 2H+**

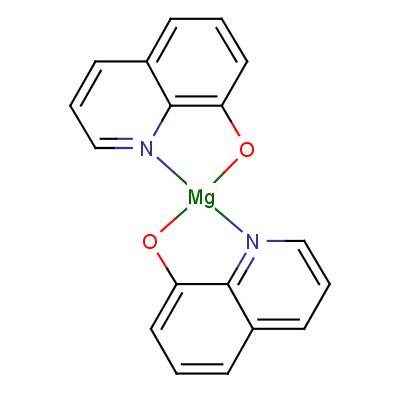


Рисунок 1.6 – Будова і зовнішній вигляд комплексу Mg(C9H6NO)2

*Виконання реакції:* помістіть у пробірку 2-3 краплі розчину солі магнію, 3-4 краплі амоніачного буферного розчину й 3-4 краплі розчину 8-оксихіноліну. Перемішайте суміш паличкою.

**7. Аналітичні реакції катіона феруму(II), Fe2+. Реакція з калій гексаціанофератом(III), K3[Fe(CN)6].** Іони Fe2+ у кислому середовищі з калій гексаціанофератом(III)утворюють синій осад – калій ферум(II) гексаціаноферат(IIІ) (турнбулева синь, рис. 1.7):

**Fe2+ + K+ + [Fe(CN)6]3– → KFe[Fe(CN)6] ↓**

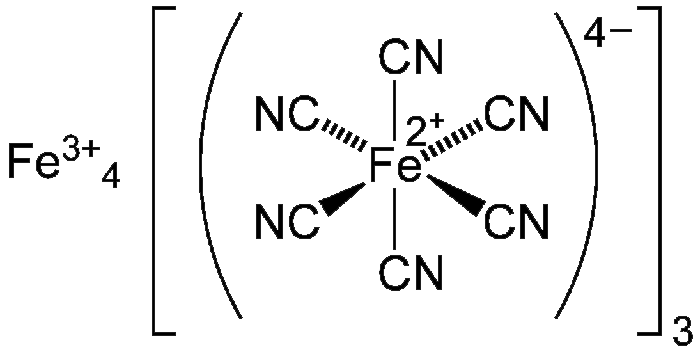
****

Рисунок 1.7 – Будова і зовнішній вигляд комплексу турнбулевої сині

*Виконання реакції:* помістіть у пробірку 2-3 краплі розчину солі феруму(II), додайте 1-2 краплі 2 М розчину HCl і 1-2 краплі розчину K3[Fe(CN)6].

**8. Аналітичні реакції катіона Феруму(III), Fe3+**

**8.1. Реакція з калій гексаціанофератом(II), K4[Fe(CN)6].** Іони Fe3+ у кислому середовищі з калій гексаціанофератом(II)утворюють темно-синій осад калій ферум(IIІ) гексаціаноферат(II) (берлінська лазур, рис. 1.8):

**Fe3+ + K+ + [Fe(CN)6]4- → KFe[Fe(CN)6]↓**

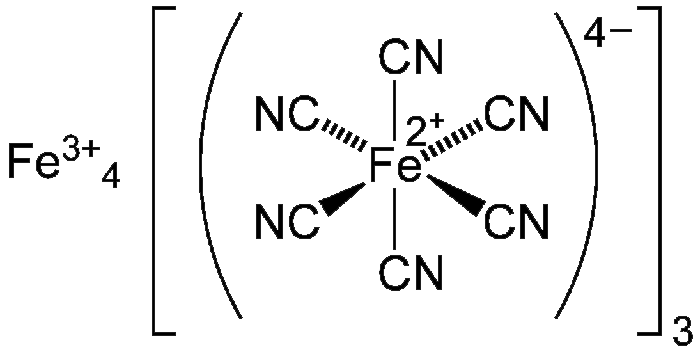


Рисунок 1.8 – Будова і зовнішній вигляд комплексу берлінської лазурі

*Виконання реакції*: помістіть у пробірку 2-3 краплі розчину солі феруму(III), додайте 1-2 краплі 2 М розчину HCl і 1-2 краплі розчину K4[Fe(CN)6].

**8.2. Реакція з амоній роданідом, NH4SCN, або калій роданідом, KSCN.** Іони Fe3+ у кислому середовищі (pН = 2) з амоній роданідом або калій роданідом утворюють комплексну сполуку, що забарвлює розчин у криваво-червоний колір (рис. 1.9):

**Fe3+ + 6SCN- → [Fe(SCN)6]3-**

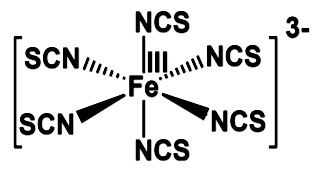


Рисунок 1.9 – Будова і зовнішній вигляд комплексу [Fe(SCN)6]3-

*Виконання реакції:* помістіть в пробірку 2-3 краплі солі феруму(III). Універсальним індикатором перевірте рН. При необхідності додайте 1-2 краплі 2 М розчину HCl. Додайте 2-3 краплі насиченого розчину амоній роданіду (або калію) або суху сіль. Зверніть увагу на забарвлення розчину.

**9. Аналітична реакція катіона купруму(II), Cu2+.Реакція з розчином амоніаку.** Катіони Cu2+ з надлишком концентрованого розчину амоніаку утворять комплексну сполуку – аміакат купруму(ІІ), яскраво-синього кольору (рис. 1.10):

**Cu2+ + 4NH3→ [Cu(NH3)4]2+**

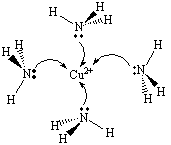


Рисунок 1.10 – Будова і зовнішній вигляд комплексу [Cu(NH3)4]2+

*Виконання реакції:* помістіть у пробірку 2-3 краплі розчину солі купруму(II) і додайте до нього 4-6 крапель 25% розчину амоніаку. Зверніть увагу на колір розчину.

**10. Аналітичні реакції катіона кобальту(II), Со2+.**

**10.1. Реакція з розчином амоніаку.** Катіони Со2+ з надлишком концентрованого розчину амоніаку утворюють комплексну сполуку – аміакат кобальту(II), [Co(NH3)6]2+, яскраво-коричневого кольору (рис. 1.11):

**Co2+ + Cl- + NH3 + H2O → CoOHCl↓ + NH4+**

**CoOHCl↓ + 6NH3 → [Co(NH3)6]2+ + OH- + Cl-**

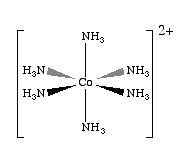


Рисунок 1.11 – Будова і зовнішній вигляд комплексу [Co(NH3)6]2+

*Виконання реакції:* помістіть у пробірку 2-3 краплі кобальт(II) хлориду і додайте 1-2 краплі 25% розчину амоніаку. Спостерігайте випадання синього осаду основної солі кобальту(II) – CoOHCl. Розчиніть осад у надлишку 25% розчину амоніаку.

**10.2. Реакція з амоній роданідом, NH4SCN (або калій роданідом, KSCN).** Катіон Со2+ у нейтральному або слабокислому середовищі з роданід-іонами утворює комплексний іон [Co(SCN)4]2-, забарвлений у синій колір (рис. 1.12):

**Со2+ + 4SCN- → [Co(SCN)4]2-**

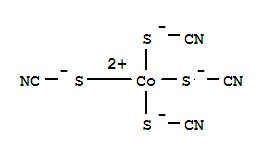


Рисунок 1.12 – Будова і зовнішній вигляд комплексу [Co(SCN)4]2-

Виконанню реакції заважають іони Fe3+, що утворюють із роданід-іоном комплексну сполуку криваво-червоного кольору. Тому при визначенні іонів Со2+ реакцією з роданід-іоном у присутності Fe3+ у реакційну суміш додають суху сіль натрій флуориду (або амоній флуориду) для зв'язування іонів Fe3+ у міцний безбарвний комплекс [FeF6]3-.

*Виконання реакції:* помістіть у пробірку 2-3 краплі розчину солі кобальту(II), 5-6 крапель насиченого розчину амоній роданіду (або калій роданіду) і 5-6 крапель суміші ізоамілового спирту з ефіром. Струсніть пробірку. Утворена комплексна сполука екстрагується у верхній органічний шар і забарвить його в синій колір.

**11. Аналітичні реакції катіона Ніколу(II), Ni2+.Реакція з диметилгліоксимом (реактивом Чугаева), C4H8N2O2.** Катіони Ni2+ в амоніачному середовищі (рН=9) утворюють із диметилгліоксимом малорозчинну внутрішньокомплексну сіль яскраво-рожевого кольору (рис. 1.13):

**Ni2+ + 2C4H8N2O2 + 2NH3→ [Ni(C4H7N2O2)2]↓ + 2NH4+**

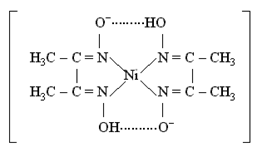


Рисунок 1.19 – Будова і зовнішній вигляд комплексу [Ni(C4H7N2O2)]

*Виконання реакції:* помістіть у пробірку 2-3 краплі розчину солі ніколу(II), додайте до нього 5-6 крапель 25% розчину амоніаку й 2-3 краплі реактиву Чугаева. Струсніть пробірку й спостерігайте утворення яскраво-червоного осаду.

Запишіть спостереження й рівняння реакції до лабораторного журналу в молекулярному й іонно-молекулярному вигляді.Відповісти на контрольні питання у письмовому вигляді.

?

Контрольні питаннята завдання

1.Чому у випадку проведення аналітичної реакції відкриття іона Со2+ використовують кристалічний реактив (NH4SCN) і додають ізоаміловий спирт?

2. Запропонуйте схему аналізу розчину, що містить наступні іони: Со2+; Fe3+; Cl–. Напишіть аналітичні реакції й укажіть умови їх проведення.

3. Який комплексний іон більш стійкий: [Ag(CN)2]– чи [Cu(CN)2]–? Приведіть значення відповідних констант.

4. Наведіть приклади використання органічних реагентів для виявлення аніонів. Напишіть формули відповідних комплексних сполук.

5. Наведіть приклади використання органічних реагентів для маскування заважаючих йонів. Напишіть формули відповідних комплексних сполук.

6. Обчисліть константи рівноваги реакції, та встановіть можливість протікання реакції: K3[Fe(CN)6] + 6KSCN → ?

7. Знайти концентрацію іонів Hg2+ в 0,5 М розчині K2[HgІ4] у присутності 0,01 М KI.

Довідковий матеріал. Приготування реактивів.

Реактиви загальної концентрації СM=0,5M та їх необхідна кількість на мірну колбу 100 мл. (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 – Необхідні маси реактивів для приготування розчинів

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № | Реактив | Маса, г | № | Реактив | Маса |
| 1 | KCl | 3,725 | 9 | FeCl2 | 12,1 (FeCl3·6H2O) |
| 2 | Na3[Co(NO2)6] | 20,7 | 10 | FeCl3 | 14 (FeCl3·6H2O) |
| 3 | NaCl | 2,925 | 11 | K3[Fe(CN)6] | 16,45 |
| 4 | K[Sb(OH)6] | 13,15 | 12 | K4[Fe(CN)6] | 21,1 (K4[Fe(CN)6]·3H2O**)** |
| 5 | NH4Cl | 2,7 | 13 | NH4SCN | 3,8 |
| 6 | ZnCl2 | 6,8 | 14 | CuSO4 | 12,6 (CuSO4·5H2O) |
| 7 | AlCl3 | 12 (AlCl3·6H2O) | 15 | CoCl2 | 12 (CoCl2·6H2O) |
| 8 | MgCl2 | 10,2 (MgCl2·6H2O) | 16 | NiCl2 | 11,9 (NiCl2·6H2O) |

*0,5М амоній буфер –*складається із слабкої основи амоній гідроксиду та солі амоній хлориду*.* На мірну колбу ємністю 100 см3 необхідно додати 7,5 мл NH4OH (25%, ρ = 0,91 г/см³) і 10,7 г NH4Cl.

*0,5М ацетатний буфер –* містить слабку оцтову кислоту й натрій ацетат*.* На мірну колбу ємністю 100 см3 необхідно додати 3 мл крижаної оцтової кислоти і 4,1 г CH3COONa.

*2M HCl –* на мірну колбу ємністю 100 см3 необхідно додати 17 мл концентрованої хлоридної кислоти (36%, ρ = 1,18 г/см³)*.*

*8-Оксихінолін –*для його приготування розчиняють 3-4 г 8-оксихіноліну в невеликій кількості (5-6 мл) крижаної оцтової кислоти, потім розбавляють розчин водою до 100 мл і додають до нього по краплях амоній гідроксид до появи каламуті, яку розчиняють в декількох краплях розведеної оцтової кислоти.

*Алізарин –*розчиняють 0,1 г індикатора в 100 мл води.

*Дитизон (0,001 % розчин в хороформі)–* наважку дитизону масою 0,001 г розчиняємо в 100 см3 хлороформу. Приготований розчин зберігають при 5°С в склянці із темного скла.

*Диметилгліоксим –*змішують в зазначеній послідовності 0,5 г диметилгліоксиму, 5,0 мл 98% етилового спирту, 5,0 мл концентрованого розчину аміаку – повинен утворитися прозорий, злегка жовтуватий розчин. Реактив добре зберігається в склянці з притертою пробкою.

Суміш ізоамілового спирту з ефіром – 70 мл діетилового ефіру + 30 мл ізоамілового спирту. Реактив добре зберігається в склянці з притертою або запарафіненою пробкою.

**ТЕМА 2: ВИВЧЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ**

**Fe3+ – SCN– МЕТОДОМ ІЗОМОЛЯРНИХ СЕРІЙ**

**📚**

**Теоретична частина**

**План**

1. Хімічна рівновага.

2. Рівновага у системі , та. Утворення комплексу.

3. Спектрофотометрія. Метод ізомолярних серій.

**Основні терміни та поняття:** спектрофотометрія, комплексоутворення, тіоціанатний комплекс, хімічна рівновага, константа нестійкості, метод ізомолярних серій.

1. **Хімічна рівновага**

Розглянемо таку ситуацію: година пік і автомобілі виходять на автостраду H-08 Бориспіль-Запоріжжя зі швидкістю 30 машин в секунду. Очевидно, якби це було єдине, що впливало на рух транспорту, то виник б затор, і незабаром усі машини стояли би на місці. Однак автомобілі також залишають автостраду, і це зменшує загальну кількість автомобілів. Ці два процеси, виїзд та в'їзд автомобілів, визначають загальну кількість автомобілів на проїзджій частині. Термін "рівновага" застосовується, коли темпи обох процесів рівні. Наприклад, якщо автомобілі виходять на автостраду зі швидкістю 30 автомобілів / секунду, а автостраду залишають зі швидкістю 30 автомобілів / секунду, загальна кількість автомобілів на автостраді ніколи не змінюється, і ми маємо стан рівноваги. Інженери з контролю за дорожнім рухом працюють над регулюванням руху на автостраді та поза нею, оскільки вони намагаються досягти ситуації, яка скорочує середній час для поїздок кожного.

Хімічна рівновага існує, коли швидкість перетворення реагентів на продукти прямої реакції дорівнює швидкості зворотньої реакції. Після встановлення хімічної рівноваги концентрації продуктів та реагентів залишаються постійними. Таким чином, якщо система перебуває в рівновазі, подальших змін не спостерігатиметься.

Тепер розглянемо наступне загальне хімічне рівняння:

x X + y Y + z Z ↔ a A + b B + c C

Подвійна стрілка (↔) вказує на те, що відбуваються як пряма, так і зворотна реакції і що це хімічна рівновага. Малі літери ‑ це коефіцієнти збалансованого хімічного рівняння, а великі літери ототожнюють продукти та вихідні сполуки.

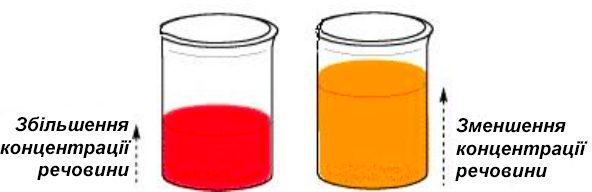
Оскільки рівноважні концентрації продуктів та реагентів не змінюються, їх співвідношення є постійним:

,

ця константа відома як константа рівноважної концентрації Kc на основі концентрації та обчислюється з використанням рівноважних концентрацій реагентів та продуктів. На значення Kc впливає температура.

**2. Рівновага у системі , та . Утворення комплексу**

Коли калій тіоціанат (KSCN) додають до розчину феррум (III) нітрату (Fe(NO3)3), утворюється рівноважна суміш Fe3+, SCN– і утворюється комплексний іон Fe(SCN)2+ :



+ → ].

Фактична реакція передбачає витіснення водного ліганду тіоціанатним лігандом SCN– і часто називається реакцією обміну лігандів:

+ → + H2O.

**☝**Для простоти та через те, що водні ліганди не змінюють чистого заряду комплексу, воду можна опустити з формул та . Відповідно тоді, зазвичай записується як , а записується як ]. Про відносну кількість іонів, що беруть участь у реакції, можна судити за кольором розчину, оскільки в нейтральних та слабокислих розчинах Fe3+ є світло-жовтим, SCN– безбарвним, а Fe(SCN)2+– червоним.

Кількісно відносні кількості двох реагентів і продукту пов'язані константою рівноваги для реакції:

Kc = .

Щоб точно контролювати червоний колір розчину, необхідно знати значення для Kc. Kc можна обчислити шляхом експериментального визначення еквівалента, використовуючи калібрувальну криву.

**3. Спектрофотометрія. Метод ізомолярних серій**

Речовини забарвлюються, коли вони поглинають певну довжину хвилі світла у видимій області і випромінюють інші довжини хвиль. Складні іони, такі як , зазвичай поглинають світло у видимому діапазоні; колір, який ми бачимо, це сума випромінюваних довжин хвиль.

Спектрофотометр – це прилад, який розділяє видиме світло на його довжину хвилі, а потім вимірює кількість світла, поглинутого розчином, на певній довжині хвилі.

Поглинання (А), прямо пропорційне двом параметрам: с (молярна концентрація сполуки) та товщині кювети *l* (довжина кювети зі зразком, через який проходить світло) і лежить в основі закона Бугера-Ламберта-Бера:

A = ε · *l* · c.

Молярний коефіцієнт екстинкції ε – це константа, яка виражає здатність поглинання хімічної сполуки на певній довжині хвилі. Поглинання, приблизно співвідноситься з інтенсивністю кольорів, що спостерігається візуально; чим інтенсивніший колір, тим більше поглинання.

Суть методу ізомолярних серій полягає в наступному: два розчини речовин, що реагують за рівнянням (2.1):

mM + nR = МmRn, [2.1]

змішують у різних співвідношеннях, але при цьому сумарна кількість (і молярна концентрація) реагентів залишається однаковою:

СМ + СR = const. [2.2]

Необхідно з’ясувати, при якому співвідношенні СМ:СR кількість МmRn досягне максимуму.

За законом діючих мас маємо:

. [2.3]

Прологарифмуємо вираз (2.3):

lgKрівн. = lg[MmRn] – m·lg[M] – n·lg[R] [2.4]

або

lg[MmRn] = lgKрівн. + m·lg[M] + n·lg[R]. [2.5]

Диференціюючи вираз (2.5), знаходимо частинну похідну:

[2.6]

В точках екстремуму перша похідна дорівнює 0, тобто:

[2.7]

Отже, у точці максимуму маємо:

або . [2.8]

Тоді

, [2.9]

звідки

або [2.10]

Таким чином, при різноманітних співвідношеннях речовин, що реагують, і при постійній сумі їхніх концентрацій, концентрація сполуки, яка утворюється, досягає максимуму в тому розчині, де реагуючі речовини змішані у відношеннях, в яких вони реагують одна з одною.

Найбільш простим випадком застосування методу ізомолярних серій є визначення складу забарвленого комплексу, що утворюється при взаємодії між безбарвними молекулярними компонентами або між іонами речовин, що добре дисоціюють. Для цього готують серію ізомолярних розчинів, будують діаграму «склад-властивість» і за місцем максимуму визначають склад сполуки, тобто співвідношення між компонентами, що реагують.

Крива «склад-властивість» для серії ізомолярних розчинів (М + R) може мати різну форму, залежно від ступеня дисоціації комплексу, що утвориться. Якщо комплекс є стійкою сполукою, то залежність між відношенням об’ємів розчинів і оптичною густиною або відхиленням від адитивності виражається двома прямими лініями, які перетинаються. Якщо ж комплекс МR помітно дисоціює, тоді залежність між відношенням об’ємів розчинів і оптичною густиною матиме вигляд опуклої кривої з розмитим максимумом. Екстраполяція початкових ділянок кривої (на рис. 2.1 пунктирна лінія) до точки перетину дозволяє зробити такі висновки:

1. Положення максимуму екстрапольованих кривих по осі абсцис вказує на співвідношення компонентів у сполуці, що утворюється.

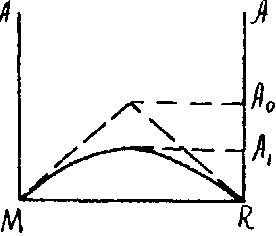


Рисунок 2.1 – Діаграма склад-властивість (співвідношення-оптична густина).

1. Положення максимуму по осі ординат, очевидно, відповідає оптичній густині, що спостерігалася б за відсутності дисоціації комплексу. Таким чином, відношення висоти експериментально спостереженого максимуму до висоти максимуму екстрапольованих (до точки перетину) початкових ділянок кривих вказує на ступінь зсуву рівноваги утворення комплексу.

α = [2.11]

Беручи до уваги відоме за умовами досліду значення загальної концентрації С, можна обчислити константу стійкості комплексу:

Kст = [2.12]

У деяких випадках забарвлений комплекс утвориться (або є стійким) не при еквімолекулярних співвідношеннях, а тільки при значному надлишку координованого іона. Тоді константу стійкості такої сполуки можна визначити, досліджуючи відношення до розведення розчину, що містить р-кратний надлишок реагента. Загальні висновки є такими: для реакції

М + R = МR, [2.13]

при загальній концентрації М, що дорівнює С, і при концентрації К, що дорівнює рС (р-кратний надлишок) можна написати (за умови, що р>>1, а ступінь дисоціації комплексу а<<1):

Kст = [2.14]

При розведенні в n разів, тобто при Сn = [2.15]

одержимо:

αpC1 = αnpCn = [2.16]

і далі

nα1 = αn. [2.17]

Оптична густина пропорційна концентрації недисоційованих забарвлених частинок. Тому, позначивши ступінь дисоціації через α1 у вихідному розчині і αn– у розведеному, одержимо:

A1 = b(1- α1), An = b(1- αn), [2.18]

де b– коефіцієнт пропорційності.

Звідси

, [2.19]

при а1<<1, аn – а1[2.20]

Тоді, враховуючи (2.17) і (2.20), можна записати:

аn – а1 = аn·(n – 1), [2.21]

Звідси

, Kст = . [2.22]



**Лабораторна робота №2**

Мета: дослідити фізичні властивості системи (наприклад, оптичну густину) у залежності від співвідношення речовин, що реагують, і визначити на підставі цієї залежності склад комплексу, що утворюється, і його константу стійкості.

**Завдання:**

− оволодіти методикою роботи з спектрофотометром СФ-46;

− вивчити комплексоутворення в системі Fe3+ – SCN– при загальній концентрації компонентів 10-3 М;

− розрахувати константу стійкості комплексу методом ізомолярних серій;

Хімічний посуд та прилади: пробірки, скляні палички, піпетки на 2 мл, груші, кювети, спектрофотометр СФ-46 або КФК-2.

Реактиви: 1,0·10-3 М розчин Fe(NO3)3 на 0,2 М НNO3 (100 мл), 1,0·10-3 М розчин NH4SСN на 0,2 М HNO3 (100 мл), очищена вода.

Хід роботи

У системі Fe3+-SCN– можливим є утворення шістьох комплексів – від [Fe(SCN)2+] до [Fe(SCN)63-]. Комплексоутворення має ступінчастий характер, проте, при різноманітних загальних концентраціях компонентів можна знайти області, де домінує якийсь один комплекс.

Спершу слід визначити оптимальну довжину хвилі для вимірювання абсорбції світла комплексу [Fe(SCN)2+]. Графік поглинання A відносно довжини хвилі λ для комплексу [Fe(SCN)2+] наведена нижче (рис 2.2).

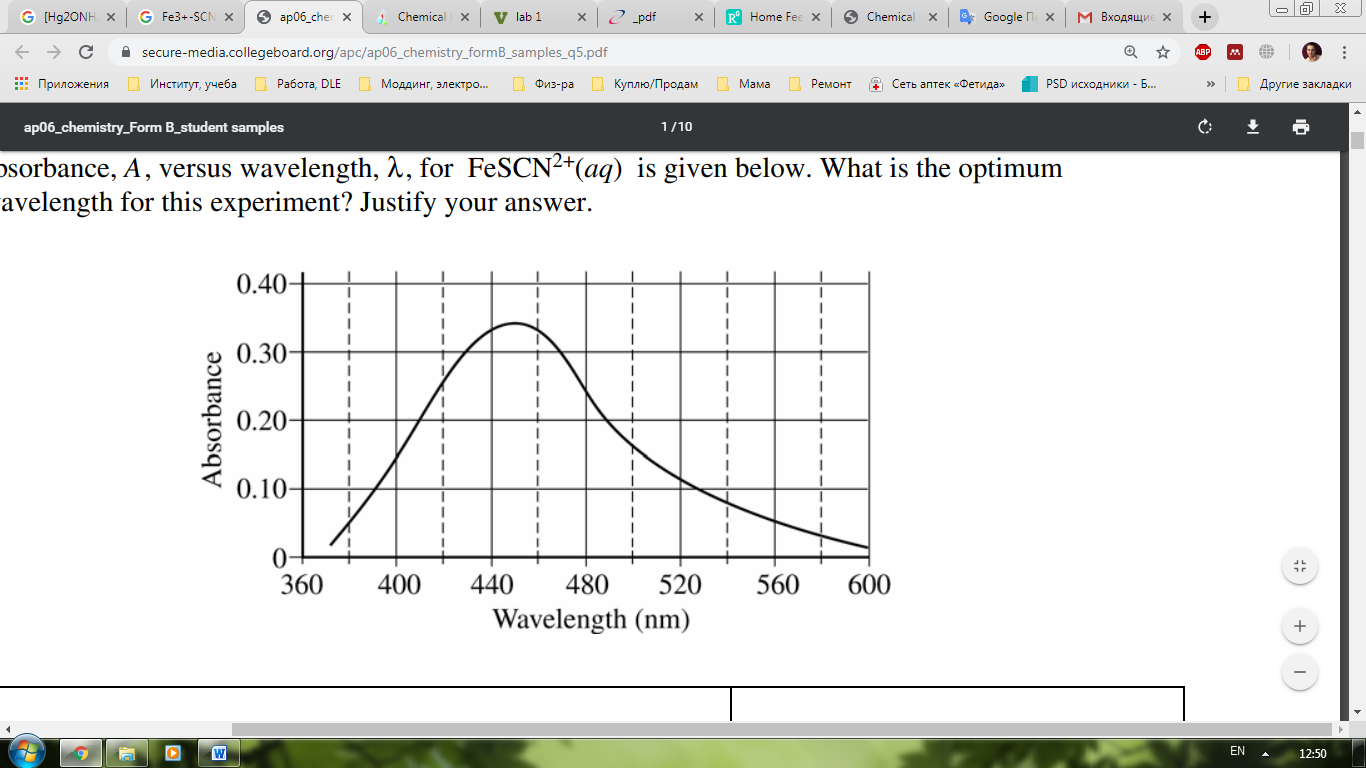


Рисунок 2.2 – Калібрувальна крива в системі Fe3+ – SCN–

Оптимальна довжина хвилі (λ) – 450 нм, оскільки це довжина хвилі відповідає максимальному світлопоглинанню комплексу [Fe(SCN)2+].

Калібрувальна крива – це графік абсорбції проти [Fe(SCN)2+] (рис. 2.3). Він може бути використаний для отримання концентрації розчину при поглинанні. Ми можемо візуально його зчитувати з графіка або обчислювати концентрацію з рівняння тренд лінії.

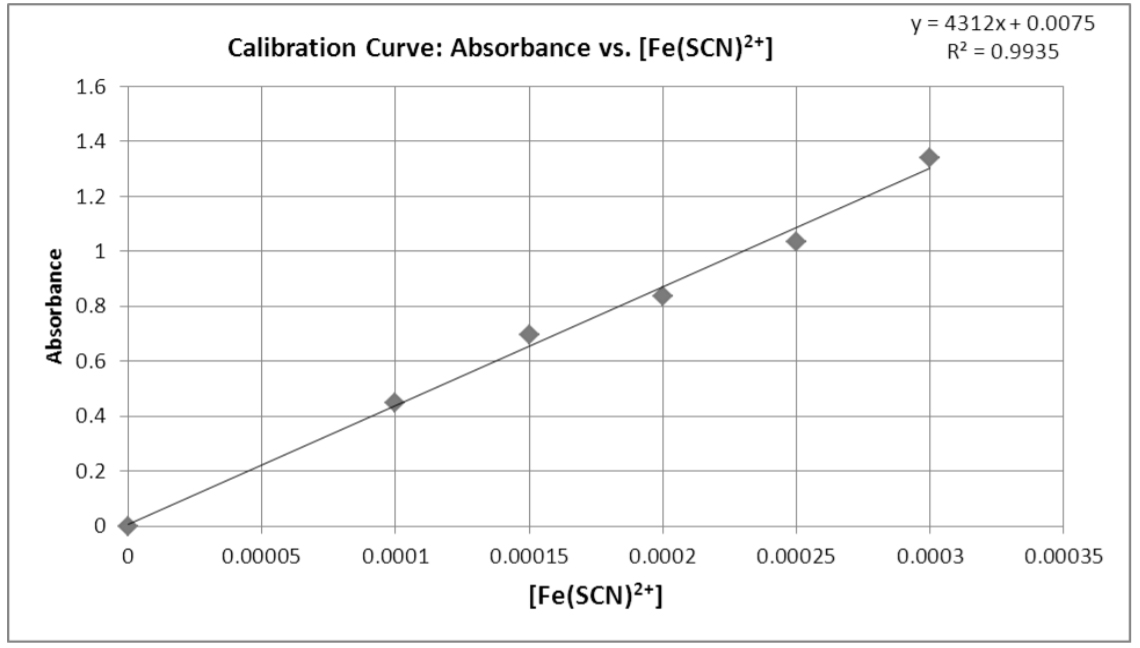


Рисунок2.3 – Калібрувальна крива в системі Fe3+ – SCN–

Наприклад, рівняння кривої на рис.2.3– y = 4312x + 0,0075. Якщо невідома концентрація [Fe(SCN)2+] має показник поглинання 0,250, то можна розрахувати концентрацію [Fe(SCN)2+]:

A = 4312M-1·[Fe(SCN)2+] + 0,0075

[Fe(SCN)2+] =

У пробірках готують серію ізомолярних розчинів (Vзаг. = 5 мл, співвідношення Fe3+ : SCN– = 9:1 6:1, 4:1, 3:2, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:9): 4,5+0,5; 4,3+0,7; 4,0+1,0; 3,0+2,0; 2,5+2,5; 1,7+3,4; 1,3+3,7; 1,0+4,0; 0,8+4,2; 0,5+4,5 мл.

Вимірюють оптичну густину розчинів на спектрофотометрі (λ = 470 нм, *l* = 1 см). Розраховують значення концентрації [Fe(SCN)2+] використовуючи вищенаведену калібрувальну криву та заповнюють відповідні розрахунки у табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Концентрації для рівноважних обчислень

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| № пробірки | Вихідна концентрація [Fe3+], моль/л | Вихідна концентрація [SCN–], моль/л | Абсорбція,  А | Рівноважна концентрація [Fe(SCN)2+], моль/л |
| 1 |  |  |  |  |
| … |  |  |  |  |
| 10 |  |  |  |  |

Далі заповнюють таблиці ізомолярних серій на основі отриманих даних. **☝**Приклад: припустимо вихідну концентрацію [Fe3+] = 0,00100 М і [SCN–] = 0,000600 М. Концентрацію [Fe(SCN)2+], що визначили на основі калібрувальної кривої, позначимо Х. Тоді отримаємо наступну табл. 2.2.

Таблиця 2.2 – Концентрації для рівноважних обчислень

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Пробірка №1 | | | |
| Стан | [Fe3+], моль/л | [SCN–], моль/л | [Fe(SCN)2+], моль/л |
| Вихідний | 0,00100 М | 0,000600 М | 0,00 М |
| Зміни у сталому складі | –Х | –Х | +Х |
| Рівноважний стан | 0,00100 М–Х | 0,000600 М–Х | Х |

Розраховуємо константу нестійкості комплекса K1 за формулою (2.12) для кожної пробірки. Беручи до уваги, що lgK2=0,80lgК1, lgК3=0,58lgК1, lgК4=0,50lgК1, lgК5=0,43lgК1 (трьохзарядний центральний іон ферум (III) і однозарядний іон-ліганд SCN–), знаходимо константи для інших ферум-роданідних комплексів. Результати розрахунків заповнюємо у табл. 2.3.

Таблиця 2.3 – Значення констант нестійкості для комплесної сполуки

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № пробірки | К1 | К2 | К3 | К4 | К5 |
| 1 |  |  |  |  |  |
| … |  |  |  |  |  |
| 10 |  |  |  |  |  |

Всі результати занестидо лабораторного журналу, в якому повинні бути: копія калібрувальної кривої з лабораторного практикуму (рис 2.3), значення оптичної густини серії ізомолярних розчинів, таблиці 2.1-2.3 з відповідними розрахунками та зробити висновки про переважання певної форми комплексу у розчині. Відповісти на контрольні питання у письмовому вигляді.

?

Контрольні питання та завдання

1. Чи вказує сталість інтенсивності кольорів на динамічний характер хімічної рівноваги? Поясніть свою відповідь.
2. Яким буде вплив на додавання твердого калій хлориду в систему при рівновазі?
3. Чи потрібно для даної реакції створювати закриту ідеальну систему при настанні хімічної рівноваги?
4. Поясніть та намалюйте будову комплексу‑[Fe(SCN)2+].
5. Навіщо проводиться реакціявзаємодії ферум(III) нітрату з амоній роданідом у присутності нітратної кислоти?

**ТЕМА 3: ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ СТІЙКОСТІ РОДАНІДНОГО КОМПЛЕКСУ ФЕРУМ (III)**

**📚**

**Теоретична частина**

**План**

1. Принцип Ле-Шательє при розгляді роданідного комплексу Ферум (III).

2. Визначення складу і констант стійкості комплексних сполук методом зсуву рівноваги.

**Основні терміни та поняття:** спектрофотометрія, комплексоутворення, тіоціанатний комплекс, хімічна рівновага, константа нестійкості, метод ізомолярних серій.

**1. Принцип Ле-Шательє при розгляді роданідного комплексу феруму (III)**

*Принцип Ле Шательє* (принцип рухомої рівноваги) стверджує, якщо змінити одну з умов, за яких система перебуває у стані рівноваги, то відбувається таке зміщення рівноваги, яке зменшує (послаблює) цю зміну.

Розглянемо таку систему, що знаходиться в рівновазі:



+ ↔ ]

безбарвний безбарвний червоного кольору

Якщо до реакції буде додано більше , що буде?

Відповідно до принципу Ле-Шательє, система буде реагувати на зменшення зовнішнього впливу. Оскільки знаходиться на стороні реагентів цієї реакції, швидкість прямої реакції буде зростати для того, щоб "використати" додатковий реагент. Це призведе до зміщення рівноваги вправо, збільшуючи вихід ].

На прикладіцієї реакції ми зможемо візуально побачити, що це сталося, оскільки розчин набуде темнішого червоного кольору. Поясненням процесів, що відбуваються у розчинів може стати наступне:

* рівновага зміщується вправо;
* рівновага зміщується в сторону продукту реакції;
* пряма реакція відбувається самочинно.

Як це призводить до зміни концентрації учасників реакції (табл. 3.1)?

Таблиця 3.1 – Вплив зміни концентрації на рівновагу

|  |  |
| --- | --- |
| Іон | Зміни |
|  | Оскільки саме цей реагент був доданий, щоб створити зовнішний вплив, то концентрація зросте. |
|  | Рівновага зміститься вправо, що зменшить концентрацію реактиву. Концентрація ↓ зі збільшенням швидкості прямої реакції. |
| ] | Зі збільшенням швидкості прямої реакції зростає вихід продукту реакції, а концентрація ]↑ |

У випадку збільшення концентрації ]?

Знову ж таки, рівновага перейде до використання доданої речовини. У цьому випадку рівновага зміститься на користь зворотної реакції, оскільки зворотна реакція використовує додатковий ]. Як будуть змінюватися концентрації учасників реакції (табл 3.2)?

Таблиця 3.2 – Вплив зміни концентрації ] на рівновагу

|  |  |
| --- | --- |
| Іон | Зміни |
|  | ↑ буде зростати, так як зворотня реакція самочинна |
|  | ↑ буде зростати, так як зворотня реакція самочинна |
| ] | ]↑, оскільки це та речовина, яка була додана |

Концентрацію можна також змінити, прибравши речовину з реакції. Це часто досягається додаванням іншої речовини, яка реагує (в побічній реакції) з існуючую сполукою в реакції.

Давайте виведемо із системи (можливо, додавши деякі іони Pb2+ як будуть утворювати осад разом із , прибираючи їх із розчину). Що буде зараз (табл. 3.3)? Рівновага зміститься на зміну – зворотна реакція буде самочинна, оскільки саме такий напрямок збільшує концентрацію .

Таблиця 3.3 – Вплив зміни концентрації на рівновагу

|  |  |
| --- | --- |
| Іон | Зміни |
|  | ↑ буде зростати, так як зворотня реакція самочинна |
|  | ↑ буде зростати, так як зворотня реакція самочинна (але також буде зменшуватися, так як буде звязуватися з іонами Pb2+) |
| ] | ]↓, буде зменшуватися, так як зворотня реакція |

**2. Визначення складу і констант стійкості комплексних сполук методом зсуву рівноваги**

Якщо ліганд є аніоном слабкої кислоти й у системі іон металу – НR утворюється один комплекс, то рівноважний стан описується рівнянням:

Мn+ + nНR↔ МRn + nН+, [3.1]

де МRn – забарвлений комплекс металу.

Щоб знайти n*,* готують серію розчинів із постійною концентрацією металу (См = const) і змінною концентрацією ліганда при постійному значенні рН. Для комплексів середньої стійкості одержують графік (рис. 3.1).

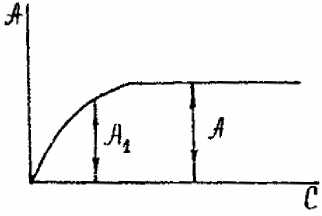


Рисунок 3.1 – Залежність оптичної густини від концентрації ліганда

Якщо метал і ліганд не поглинають світла в області, де спостерігається світлопоглинання комплексу, то правильними є такі рівняння (l =1 см):

A = ε·CM,

де ε– молярний коефіцієнт світлопоглинання комплексу MRn, СМ– загальна концентрація металу в розчині;

А1 = ε·[МRn],

де [МRn] — рівноважна концентрація комплексу в даному розчині;

А – А1 = ε·(СM– [МRn]) = ε·[Мn+], [3.2]

де [Мn+] - рівноважна концентрація вільних іонів металу;

. [3.3]

Константа рівноваги реакції (3.1) дорівнює:

. [3.4]

Прологарифмуємо рівняння (3.4):

. [3.5]

При постійному рН рівняння (2.5) набуває вигляду:

. [3.6]

Рівняння (3.6) описує пряму в координатах , тангенс кутанахилу якої дорівнює *п.* Для комплексів середньої стійкості можна вважати, що [НR] = СHR (рис. 3.2).

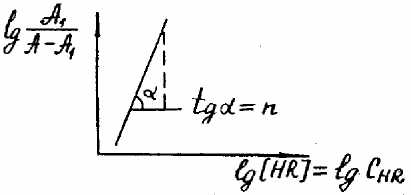


Рисунок 3.2 – Визначення числа координованих лігандів

Цим методом можна визначити і константу стійкості комплексу:

. [3.7]

Підставляючи в рівняння (3.7) вираз (3.3), отримаємо:

. [3.8]

Рівноважну концентрацію [R–] знаходять, враховуючи константу дисоціації слабкої кислоти:

. [3.9]

Концентрацію С'HR визначають, віднімаючи від загальної концентрації ліганда кількість ліганда, звязаного в комплекс:

С'HR = CHR – n[MRn], де [MRn] = . [3.10]

У випадку утворення малостійкого комплексу крива залежності оптичної густини розчину від концентрації ліганда при СМ = const не досягає насичення імає вигляд (рис. 3.3):

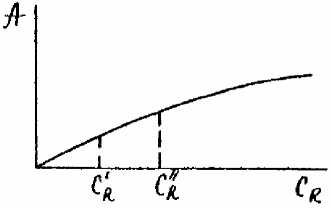


Рисунок 3.3 – Залежність оптичної густини від концентрації ліганда

За такою кривою можна визначити константу найпростішого комплексу МR.

Для цього беруть ділянку на кривій, де концентрація ліганда невелика і вважають, що тут утворюється лише один, найпростіший комплекс. Позначимо рівноважну концентрацію цього комплексу через СК:

; [3.11]

= *p* · ; [3.12]

*.* [3.13]

Рівноважна концентрація вільного металу [М] = СМ– СK.

Оскільки комплекс малостійкий, можна прийняти [R]=СR.

Запишемо обернене рівняння (3.13) для і і підставимо замість його значення з рівняння (3.12):

[3.14]

pCM – p = CM – p, або

pCM – p = CM – p, звідки

[3.15]

За рівнянням (3.15) можна обчислити , а значить і константу стійкості:

*.* [3.16]

Аналогічно можна показати, що при дослідженні залежності оптичної густини розчину від концентрації металу (рис. 3.4) при постійній концентрації ліганда константу стійкості обчислюють за рівнянням (3.17):

*.* [3.17]

[3.15]

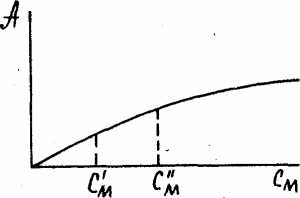


Рисунок 3.4 – Залежність оптичної густини від концентрації металу



**Лабораторна робота №3**

Мета: вивчити залежність будь-якої фізичної властивості (наприклад, оптичної густини) рівноважної системи метал-ліганд від концентрації ліганда і математично опрацювати отримані дані для визначення складу і константи стійкості комплексу, що утворюється.

**Завдання:**

− застосувати фотоелектроколориметричний метод для дослідження рівноважної системи метал-ліганд від концентрації ліганда;

− визначити склад і константи стійкості комплексу.

Хімічний посуд та прилади: мірні колби на 25 мл – 6 шт, піпетки на 2, 5, 10 мл, груші, кювети, фотоелектроколориметр КФК-2.

Реактиви: 0,03 М розчин Fe(NO3)3,0,5 М НNO3, 4,0·10-3 М розчин NH4SСN, очищена вода.

Хід роботи

У системі Ферум(III) – роданід-іон можливим є утворення шістьох комплексів від [Fe(SCN)]2+ до [Fe(SCN)6]3–. Для того, щоб визначити константу стійкості найпростішого з них – [Fe(SCN)]2+, необхідно створити такі умови, коли у розчині домінує один цей комплекс. З цією метою готують серію розчинів, у яких концентрація SCN–-іонів залишається постійною, а концентрація Феруму збільшується, причому у всіх розчинах СFe(III)>СSCN–. Одержують криву,аналогічну кривій на рис. 3.4. Константу стійкості комплексу [Fe(SCN)]2+ розраховують за рівнянням (3.17).

У мірні колбочки поміщають по 2 мл розчину роданіду амонію, 5 мл нітратної кислоти і 1-10 мл розчину солі феруму. Розводять водою до мітки, перемішують і вимірюють оптичну густину на фотоелектроколориметрі, в кюветах товщиною 1 см, світлофільтр № 4, розчин порівняння – вода.

Світлофільтр № 4 – λ = 440±10нм, ширина полоси пропускання 40±15нм.

Таблиця 3.1 – Результати вимірювань оптичної густини у системі Ферум(ІІІ) - роданід-іон

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № п/п | V, мл,  0,03 М Fe(NO3)3 | ,  моль/л | А |  | Кст |
| 1 |  |  |  |  |  |
| … |  |  |  |  |  |
| 10 |  |  |  |  |  |

Всі результати занести до лабораторного журналу в якому повинно бути присутнє: значення оптичної густини серії розчинів, таблиця 3.1 з відповідними розрахунками та зробити висновки про склад і константи стійкості комплексу, що утворюється.

?

Контрольні питання

1. У чому суть теорії поля лігандів будови комплексних сполук? Охарактеризуйте особливість тіоціанатних та ізотіоціанатних комплексів?

2. Які існують варіанти відсутності центру симетрії в комплексних сполуках?

3. Які комплекси більш стійкі: амоніакатні чи ціанідні?

**РОЗРАХУНКОВІ ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО РОБОТИ**

**СТУДЕНТІВ З РОЗДІЛУ 1**

**ПРИКЛАДИ РОЗРАХУНКУ ЗАДАЧ**

* **Приклад 1.** Розрахуйте умовну константу стійкості комплексу магнію з ЕДТА (MgY2-) при рН 5,00, якщо константа стійкості його дорівнює 4,9.108, а Кa,1, Кa,2, Кa,3, Кa,4 − константи кислотності ЕДТА, рівні 1,0.10-2; 2,1.10-3; 6,9.10-7; 5.10-11 відповідно.

**Рішення.** Для розрахунку умовної константи стійкості магнійкомплексонату при рН 5,0 необхідно врахувати протікання конкуруючої реакції протонізації ліганду. Для цього обчислимо молярну частку αY при рН 5,00

,

αY = 3,5.10-7.

Умовна константа стійкості MgY2- зв'язана з табличною константою стійкості таким способом:

β’ = [MgY2-]/[Mg2+].c’ = 4,9.108αY4-.

Отже, умовна константа стійкості MgEY2- при рН 5,0 дорівнює:

β’= 4,9.108.3,5.10-7 = 1,7.102.

* **Приклад 2.** Розрахуйте умовну константу стійкості Ag(CN)2- у присутності 0,0030М Na2S203 ( = 7,08.10-9, = 6,61.108, =1,88.1013, =1,41.1014).

**Рішення.** Для розрахунку умовної константи стійкості Ag(CN)2- у даному випадку варто враховувати протікання конкуруючої реакції утворення комплексу Ag(S2O3)35- за наступними стадіями:

Ag + S2O32-↔ Ag(S2O3)-

Ag(S2O3)- + S2O32-↔ Ag(S2O3)23-

Ag(S2O3)23- + S2O32-↔ Ag(S2O3)35-

Складемо рівняння матеріального балансу:

= [Ag+] +[Ag(S2O3)-] + [Ag(S2O3)23-] + [Ag(S2O3)35-].

Розрахуємо молярну частку йона срібла (αAg+) у розчині Na2S2O3, приймаючи, [S2O32-] = c(S2O32-) = 3,0.10-3 М:

.

Остільки β’Ag(CN)2- = βAg(CN)2-αAg+ , то одержимо:

βAg(CN)2- = 7,08.10-9. 3,8.10-9 = 2,7.1011.

* **Приклад 3.** При вивченні комплексоутворення Купрум (II) з гідразидом ізонікотинової кислоти знайдено, що при рівноважна концентрація вільного ліганду складає:

1.  , якщо 
2.  , якщо 
3.  , якщо 

Розрахуйте середнє лігандне число і поясніть отримані результати.

**Рішення.** Розраховуємо середнє лігандне число за експериментальними даними у дослідах 1, 2 і 3:







Видно, що навіть при найнижчій концентрації ізоціаніду в розчині існує помітна частка комплексу, що містить чотири ліганди .

Побудувавши криву утворення в координатах , можна розрахувати ступеневі константи стійкості всіх комплексів, що утворяться в розчині. Ці розрахунки дуже складні, якщо утвориться комплекс з . У таких випадках рекомендується проводити обробку експериментальних даних за допомогою ЕОМ, використовуючи рівняння (1−1) у загальному вигляді:



* **Приклад 4.** Розрахуйте ступінь утворення комплексу FeF3, якщо відомо, що рівноважна концентрація фторид-йону в розчині дорівнює 0,01 М.

У результаті взаємодії Fe3+ і F- у розчині утворяться наступні комплексні сполуки:

Fe3++ F- FeF2+ ,

FeF2+ + F- FeF2+ ,

FeF2+ + F- FeF3 ,

Fe3- + F- FeF4- ,

Fe4- + F- FeF52- .

Значення констант стійкості фторидних комплексів феруму: β1 = 1,1.106; β2 = 5,5.1010; β3 = 5,5.1013; β4 = 5,5.1015; β5 = 1,26.1016.

**Рішення.** Ступінь утворення комплексу FeF 3 дорівнює:

α3 = [FeF3]/cFe = β3[F-]3/(1+β1[F-]+β2[F-]2+β3[F-]3+β4[F-]4+β5[F-]5) =

= 0,47.

* **Приклад 5.**Який комплекс переважає в розчині, що містить 0,05 М кадмію (II) і 2,0 Мкаліййодиду? Константи стійкості в йодидах комплексів кадмію рівні: β1 = 1,91.102; β2 = 2,69.103; β3 = 3,09.104; β4 = 2,57.105.

**Рішення.** У розчині, що містить йон кадмію і йодид-йон, установлюються наступні рівноваги:

Cd2+ + I- CdI+

CdI+ + I- CdI2

CdI2 + I- CdI3-

Cd3- + I- CdІ42-

Розрахуємомолярнічасткивсіхчасток, що єприсутні у розчині, приймаючи, що [I-] = c1 = 2,0 M, оскільки c1»cCd

α0 = [Cd]/CCd=



α1 = [CdI+]/cCd = β1[I-]α0 = 1,91.102.2.2,3.10-7 = 8,8.10-5;

α2 = [CdI2]/cCd = β2[I-]2α0 = 2,69.103.4.2,3.10-7=2,5.10-3;

α3 = [CdI3-]/cCd = β3[I-]3α0 = 3,09.104.8.2,3.10-7 = 5,7.10-2;

α4 = [CdI42-]/cCd = β4[I-]4α0 = 2,57.105.16.2,3.10-7 = 94,6.10-2;

Таким чином, у розчині переважає комплекс CdІ42-.

* **Приклад 6.** Обчисліть концентрацію йонів [Со3+] у 0,3 M розчині [Co(NH3)6](NO3)3, що містить 0,2 моль аміаку.

**Рішення.**Комплексна сіль дисоціює по I ступеню:

[Со (NH3)6] (N03)3*↔* [Co(NH3)6]3+ + NO3- ;

[Co(NH3)6]3+*↔* 0,3 моль/л.

Комплексний йон дисоціює по II ступеню:

[Co(NH3)6]3+*↔* Со3+ + 6NH3;

.

Як видно з рівняння йонізації, комплексний йон йонізує на 6 молекул аміаку й один йон Со3+. Якщо позначити рівноважну концентрацію іонів [Со3+] через *х*, то рівноважна концентрація молекул аміаку буде дорівнювати (0,2−6*х*). Рівноважна концентрація нейонізованого комплексного йона [Со(NH3)6]3+ буде дорівнювати різниці між загальною концентрацією розчину солі [Co(NH3)6](NO3)3 і рівноважною концентрацією йонів [Со3+], тобто 0,3−*х*. Тому що дисоціація комплексного йона [Co(NH3)6]3+ йде за типом слабкого електроліту, концентрація йонів незначна, тобто *х* дуже малий, а (6*х*)6 буде ще менше, отже, рівноважна концентрація аміаку приблизно дорівнює 0,2 моль/л. Тоді вираз для константи нестійкості даного комплексного йона можна записати в більш спрощеному вигляді:

6,2·10-36 = (0,2)6х/0,3

х = 2,9·10-32 моль/л [Со3+].

**Відповідь:** 2,9·10-32 моль/л [Со3+].

**РОЗРАХУНКОВІ ЗАВДАННЯ З РОЗДІЛУ 1**

icons8-галочка-26**1.**Обчисливши значення константи рівноваги реакції, втановіть можливість протікання реакції: K3[Fe(CN)6] + 6KSCN → ?

icons8-галочка-26**2.**Знайти концентрацію іонів Сu2+ в 0,2М розчині [Cu(NH3)4]Cl2 у присутності 0,2М NН3.

icons8-галочка-26**3.**Знайти масу іонів Hg2+ в 120 л 0,5М розчину К2[HgI4] у присутності 0,02М КІ.

icons8-галочка-26**4.**Знайти концентрацію іонівFe3+в 0,2М розчині K3[FeF6] уприсутності 0,01М KF.

icons8-галочка-26**5.**Знайти масу іонів Ni2+ в20 л0,6М розчину K2[Ni(CN)4] уприсутності 0,01М КСN.

icons8-галочка-26**6.**Обчисливши значенняконстантирівноваги реакції,встановітьможливість протікання реакції: K3[FeF6]3- + 6KCN → ?

icons8-галочка-26**7.**Знайти концентрацію іонівPd2+в 0,4М розчині Na2[PdCl4]уприсутності 0,2М КСl.

icons8-галочка-26**8.**Знайти масу іонів Fe3+ в 40 л 0,6М розчині K3[FeF6] у присутності 0,1М КF.

icons8-галочка-26**9.**Який комплексний іон більш стійкий: [FeF6]3- чи [Fe(SCN)3] ? Приведіть значення відповідних констант.

icons8-галочка-26**10.**Обчислившизначенняконстантирівноваги реакції,встановітьможливість протікання реакції: K[Cu(CN)2] + AgNO3→ ?

icons8-галочка-26**11.**Знайти концентраціюіонів Hg2+ в 0,5М розчині K2[HgІ4] уприсутності 0,01М КІ.

icons8-галочка-26**12.**Знайти масуіонів Ag+ в 60 л0,8М розчину K2[Ag(CN)2] уприсутності 0,4М КСN.

icons8-галочка-26**13.**Який комплексний іон більше стійкий: [Be(OH)4]2- чи [Zn(OH)4]2-? Приведіть значення відповідних констант.

icons8-галочка-26**14.**Обчислившизначенняконстантирівноваги реакції,встановітьможливість протікання реакції: K2[HgBr4] + 4KCN → ?

icons8-галочка-26**15.**Знайти концентрацію іонів Hg2+ в 0,2М розчині K2[Hg(SCN)4] у присутності 0,2М KSCN.

icons8-галочка-26**16.**Знайти масу іонів Сu2+ в 25 л 0,6М розчині [Cu(NH3)4](NO3)2 у присутності 0,3М аміаку.

icons8-галочка-26**17.** Обчислити рівноважні концентрації йонів у 0,05М розчині комплексної солі К4[Fe(CN)6].

icons8-галочка-26**18.** Обчислити рівноважні концентрації йонів у 0,1М розчині комплексної солі К2[HgI4].

icons8-галочка-26**19.** Обчислити рівноважні концентрації йонів у 0,2М розчині комплексної солі К3[FeF6].

icons8-галочка-26**20.** Обчислити константу стійкості комплексного йона [Ni(NН3)6]2+, якщо рівноважні концентрації у розчині дорівнюють: [[Ni(NН3)6]2+] = 0,01 моль/дм3; [Ni2+] = 830-3 моль/дм3; [NH3] = 4,8·10–2 моль/дм3.

**ТЕМА 4: ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ КУПРУМ(ІІ)-ГЛІЦИН МЕТОДОМ pН-ТИТРУВАННЯ**

**📚**

**Теоретична частина**

**План**

1. Хелатні органічні сполуки.

2. Комплексні сполуки Купруму. Комплексна сполука купрум(II) гліцинат, її застосовування та біологічна роль.

3. Вивчення ступінчастого комплексоутворення у водних розчинах методом рН-титрування.

**Основні терміни та поняття:** спектрофотометрія, комплексоутворення, тіоціанатний комплекс, хімічна рівновага, константа нестійкості, метод ізомолярних серій.

**1. Хелатні органічні сполуки**

Хела́ти (від грец. χηλή, chelè — «клішня») або внутрішньокомплексні сполуки – клішнеподібні комплексні сполуки, що утворюються при взаємодії іонів металів з молекулами деяких органічних сполук, що містять солеутворюючу і комплексоутворюючу групи. Хелатні сполуки містять центральний іон (частинку) – комплексоутворювач – і координовані навколо нього ліганди.

У них комплексоутворювач як би йде всередину ліганду, охоплений зв’язками, як клешнями, тому вони за інших рівних умов мають більш високу стійкість, ніж сполуки, що не містять циклів. Найбільш стійкі цикли, що складаються з п’яти або шести ланок. Це правило вперше сформульовано Л.А. Чугаєвим. Різниця стійкості хелатного комплексу та стійкості його нециклічного аналога називають «хелатним ефектом».

В якості хелатоутворювачого агента виступають полідентатні ліганди, які містять 2 типафункціональнихгруп:

1) групи, здатні до утворення ковалентних полярних зв’язків за рахунок реакцій обміну (донори протонів, акцептори електронних пар) –СН2СООН, –СН2РО(ОН)2, –CH2SO2OH, – кислотні групи (центри);

2) групи-донори електронних пар: ≡N,>NH,>C=O, –S–, –OH, – основні групи (центри).

Якщо такі ліганди насичують внутрішню координаційну сферу комплексу і повністю нейтралізують заряд іона металу, то сполуки називають внутрішньокомплексні. Наприклад, купрум(II)гліцинат. У даному комплексі зовнішня сфера відсутня.

Велика група органічних речовин, що містять в молекулі основні і кислотні центри, називається комплексонами. Це багатоосновні кислоти. Хелатні сполуки, утворені комплексонами при взаємодії з іонами металів, називають комплексонатами, наприклад магнійкомплексонат з етилендіамінтетраацетатноюкислотою.

У водному розчині комплекс існує в аніонній формі.Комплексони і комплексонати є простою моделлю більш складних сполук живих організмів: амінокислот, поліпептидів, білків, нуклеїнових кислот, ферментів, вітамінів і багатьох інших ендогенних сполук.

Комплексони за певних умов можуть надавати неподілені електронні пари (кілька) для утворення координаційного зв’язку з іоном металу (*s*-, *p*- або *d*-елемента). В результаті утворюються стійкі сполуки хелатного типу з 4-, 5-, 6- або 8-членами циклами. Реакція протікає в широкому інтервалі pH. Залежно від pH, природи комплексоутворювача, співвідношення його з лігандом утворюються комплексонати різної міцності і розчинності. Хімізм утворення комплексонатів можна представити рівняннями на прикладі натрієвої солі ЕДТА (Na2H2Y), який у водному розчині дисоціює:

Na2H2Y → 2Na+ + H2Y2–,

і іон H2Y2– взаємодіє з іонами металів незалежно від ступеня окиснення катіона металу, з одного молекулою комплексона взаємодіє найчастіше один іон металу (1: 1). Реакція протікає кількісно.

Інша незаперечнаперевагахелатних сполук – це мала токсичність і здатність перетворювати токсичні частинки в малотоксичні або навіть в біологічно активні. Продукти руйнування комплексонатів не накопичуються в організмі і нешкідливі. Третя особливість комплексонатів – це можливість їх використання як джерела мікроелементів.

Хелатні сполуки часто використовуються в хімії для розділення, концентрації і визначення різних елементів.

Хелати значно відрізняються від нехелатних сполук як за хімічними і фізичними властивостями, так і за своїм впливом на живі організми. Наприклад, вони мають підвищену стійкість до нагрівання, а також в них атом металу надійно екранований та не вступає в реакції окиснення. Встановлено, що хелати практично ідентичні природній структурі і можуть проникати крізь клітинні мембрани, що визначає їхню високу біодоступність. Справа в тому, що іон металу в хелатній сполуці не потребує додаткової обробки і готовий до засвоєння і використання клітинами організму. Крім того, вони можуть виступати в ролі біокаталізаторів та імітувати функції деяких ферментів. На основі хелатів розроблені регулятори мінерального обміну, бактерицидні і антивірусні препарати, протиалергічні засоби тощо. На сьогодні цей напрямок в хімії та фармакології розвивається досить швидкими темпами.

**2. Комплексні сполуки Купруму. Комплексна сполука купрум(II) гліцинат, її застосовування та біологічна роль**

Іони 3*d*-перехідних металів при взаємодії з амінокислотами утворюють яскраво забарвлені комплексні (координаційні) сполуки. Наприклад, утворення комплексної сполуки яскраво-синього кольору під час взаємодії гліцину з іонами Купруму(ІІ):



У таких солях йон металу зв’язується координаційними зв’язками з аміногрупами та утворює комплексну сполуку темно-синього кольору.

Погано розчиняється у воді і етанолі, не розчиняється у вуглеводнях, ефірах, кетонах. Утворює кристаллогідрат складу Cu(NH2CH2COO)2 ∙ H2O – кристали ромбічної сингонії, просторова група P212121, параметри комірки a = 1,078 нм, b = 0,5208 нм, c = 1,347 нм, Z = 4.

Одна з головних відмінностей полягає в тому, що аніон гліцину не симетричний і можуть виникати структурні ізомери, залежно від відносної орієнтації лігандів:



Один ізомер осаджується набагато швидше, ніж інший, що призводить до зрушення рівноваги подалі від іншого, утворюючи лише один ізомер. Перший ізомер (кінетично сприятливий продукт) перетворюється на інший (термодинамічно сприятливий продукт) простим нагріванням.

Купрум є життєво необхідним мікроелементом в обміні речовин тварин і птиці. Анемія, нейропенія, остеопороз, артрит, серцево-судинні захворювання, неврологічні проблеми, порушення вуглеводного обміну – це далеко не повний перелік захворювань, що виникають унаслідок дефіциту Купруму в організмі.

Купрум – кофермент обміну багатьох металоензимів, включаючи церулоплазмін (антиоксидантний фермент) і тирозиназу. Купрум бере участь у багатьох біохімічних процесах, які потрібні для підтримки здоров’я птиці.

Форма, в якій Купрум або інший мінерал потрапляє в організм, є також важливою з огляду на інтенсивність засвоєння мікроелемента та надходження його в кров’яне русло. Це особливо важливо для тварин, які страждають на синдром малої адсорбції чи активно ростуть.

З усіх сполук мікроелементів найкращими для засвоєння організмом є хелатні сполуки. Розчеплення мінералів починається в шлунку. Завдяки низькому рН середовища комплекси мікроелементів, що потрапили з їжею чи водою, розпадаються до вільних іонів. У тонкому відділі кишечника ці вільні іони утворюють нові сполуки. У кращому разі вільні іони Купруму приєднуються до транспортних протеїнів (таких як альбумін, пептидів або окремих амінокислот), після чого ці сполуки абсорбуються. Але є великий ризик того, що Купрум зв’яжеться з «неправильною» молекулою, що унеможливить абсорбцію цього елемента. Щоб виключити ризик утворення небажаних сполук у тонкому кишечнику, мікроелемент має потрапити в організм у сполуці з органічним субстратом. Ці субстрати називаються хелатами. Вони є повною протилежністю неорганічних субстратів, таких як оксиди чи сульфати. Прикладом хелатних сполук у природі є магній у молекулі хлорофілу, Ферум у молекулі гемоглобіну тощо. Електронегативна група органічного субстрату (хелату) охоплює іон Купруму (Cu2+), утворюючи сильний зв’язок. Завдяки цьому зв’язку хелатний комплекс не розпадається в шлунку, а його розчеплення і засвоєння в кишечнику не піддається ризику. Це особливо важливо в ситуаціях з ускладненим засвоєнням мікроелементів, наприклад у разі мальабсорбції.

Розлади травлення і пошкодження кишечника птиці негативно впливають на засвоєння потрібних організму нутрієнтів. Що більше пошкоджена слизова оболонка кишечника, тим менша ефективність засвоєння поживних речовин. Патогенні бактерії викликають запалення кишкової стінки, що веде до її руйнування і, як наслідок, лімітує засвоєння нутрієнтів. Купрум згубно діє на патогенні бактерії в шлунково-кишковому тракті, а також відіграє важливу роль у роботі імунної системи, що робить її присутність необхідною в період високого інфекційного тиску. Ця ситуація є типовою для птиці в стартовій фазі, а також у періоди бактеріального тиску на травну систему.

 Крім покращення імунної функції, Купрум також має протизапальний ефект. Коли мальабсорбція є наслідком пошкодження стінки тонкого кишечника, Купрум попереджає виникнення вторинної інфекції та розвиток запального процесу кишкової стінки.

Отже, достатня кількість доступного Купруму сприятиме покращенню здоров’я птиці, адже Купрум є учасником великої кількості біохімічних процесів в її організмі. Більше цього, Купрум відіграє важливу роль у підтримці й відновленні анатомічних і фізіологічних властивостей кишкової стінки, а також попереджає виникнення вторинних інфекцій. Купрум у хелатній формі є легкодоступною сполукою для організму, а її абсорбція – максимальною.

**3. Вивчення ступінчастого комплексоутворення у водних розчинах методом рН-титрування**

Систему зі ступінчастим комплексоутворенням можна представити такими рівняннями:

M + A ↔ MA; [4.1] K1 = ; [4.2]

MA + A ↔ MA2; [4.3] K2 = ; [4.4]

MA2 + A ↔ MA3; [4.5] K3 = ; [4.6]

і т.д., де К1, К2, К3– ступінчасті константи стійкості комплексів.

Б’єрум ввів поняття про функцію утворення, яка дорівнює середньому числу зв'язаних лігандів, що припадають на один іон комплексоутворювача:

, [4.7]

де СА, СМ– початкові концентрації ліганда і металу, відповідно;[А] – рівноважна концентрація ліганда.

Величини СА і СМ відомі. Величина [А] визначається тим або іншим способом експериментально.

За одним із варіантів методу Б’єрума будують графік залежності від -lg[А] (р[А]), який називається кривою утворення (рис 4.1).

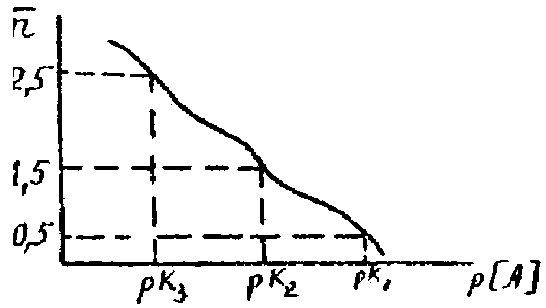


Рисунок 4.1 – Залежність величини функції утворення від від’ємного логарифму рівноважної концентрації ліганда

Крива утворення дозволяє зробити висновок про максимальну кількість координованих лігандів і визначити ступінчасті константи стійкості комплексів. Припустимо, що в розчині створена така концентрація ліганда, при якій[М] = [МА]. Тоді, з рівняння (4.4), К1 = або рК1 = lg[А].

Припустимо далі, що в розчині створена концентрація ліганда, при якій[МА] = [МА2]. Тоді, з рівняння (4.5), К2 =або рК2 =lg[А].

Якщо при якійсь концентрації ліганда [МА2] = [МА3], тоді К3 = аборК3 = lg[А] і т.д.

Якщо [М] = [МА], то функція утворення = 0,5. Отже, при = 0,5 р[А] = рК1 ,тобто К1 дорівнює тій концентрації ліганда, при якій = 0,5.

Якщо [МА] = [МА2], то = 1,5; якщо [МА2] =[МА3], то = 2,5 і т.д.

За кривою утворення знаходять концентрації ліганда, що відповідають певним значенням п, і таким способом визначають константи К1, К2, К3 і т.д.

Рівноважну концентрацію ліганда [А] можна знайти різними методами. Один із них базується на вимірюванні концентрації іонів Гідрогену Н+. Цей метод одержав назву методу рН-титрування. Деякі з можливих варіантів цього методу розглянуті далі на конкретних прикладах.



**Лабораторна робота №4**

Мета: визначити ступінь закомплексованості металу у залежності від рівноважної концентрації ліганда, що є аніоном слабкої кислоти; концентрацію ліганда змінюють шляхом зміни рН розчину. Для визначення значення ступінчастих констант стійкості отримані експериментальні дані опрацювати методом Б’єрума у варіанті Келвіна-Вільсона.

**Завдання:**

− отримати комплексну сполуку купрум(II) гліцинату та вивчити комплексоутворення в системі Cu(ІІ)-NН2СН2СООН.

− отримані експериментальні дані опрацювати методом Б’єрума у варіанті Келвіна-Вільсонадля визначення значення ступінчастих констант стійкості;

Хімічний посуд та прилади: піпетка 25 мл – 1 шт., мікробюретка, стаканчик на 50 мл, рН-метр рН-150 зі скляним комбінованим електродом.

Реактиви: гліцин (перекристалізований і висушений), кристалічна сіль CuSO4·5H2O, 0,150 М розчин NaОН, очищена вода.

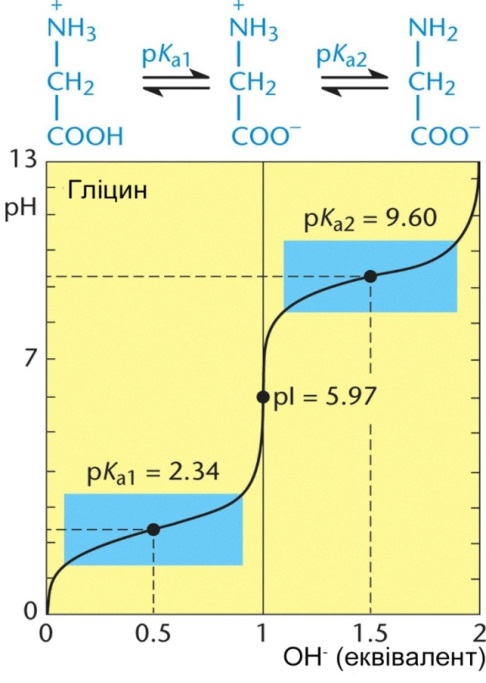
Хід роботи

Гліцин (NН2СН2СООН) – у водному розчині може існувати в молекулярній, протонізованій і дисоційованій формах (рис. 4.1):

Відповідні константи дисоціації дорівнюють:

, pK1 = 2,34; (4.1)

, pK2 = 9,60. (4.2)

У системі купрум (ІІ) — гліцин можливим є утворення комплексів МА і МА2 (знаки зарядів для простоти пропущені).

Загальна концентрація гліцину в розчині СА дорівнює сумі п'ятьох концентрацій:

СА=[А–] + [НА] + [Н2А+] +[МА] + 2[МА2]. (4.3)

Оскільки n – середнє число молекул ліганда, зв'язаних з одним іоном металу, її значення можна записати так:

(4.4)

Спільне розв’язання рівнянь (4.3) і (4.4) дає:

СА = [А–] + [НА] + [Н2А+] + . (4.5)

Рис. 4.1 – Крива титрування гліцину

Підставляючи рівняння (4.1) і (4.2) у рівняння (4.5), одержимо:

СА = [А–] + + + ,

звідки = . (4.6)

Для розрахунку [А ] використовують формулу (4.7) вивести яку можна в такий спосіб:

= . (4.7)

Концентрацію вільних і звязаних іонів Гідрогену в розчині можна записати двома способами:

= [H+] + [НА] + 2[Н2А+] –[OH–], (4.8)

і

= СА + [HClO4] –[NaOH]. (4.9)

Зіставлення рівнянь (4.8) і (4.9) дає:

2[Н2А+] + [НА] = СА + [HClO4] –[NaOH] – [H+] + [OH–]. (4.10)

Підставляючи рівняння (4.1) і (4.2) у рівняння (4.10), одержимо вираз (4.7). Якщо позначити символомиQ і P вирази:

, ,

то формули для розрахунку і [А–] набувають простішого вигляду:

= ; = . (4.11)

Наважку 0,0188 г гліцину (NН2СН2СООН) і 0,0312 г СuSO4·5Н2О розчиняють у 25 мл Н2О. Отриманий розчин (0,01 М гліцину і 0,005 М Сu2+) титрують розчином NaОН, записуючи об’єм доданого лугу і значення рН-метра. Результати оформлюють у вигляді таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Результати вивчення ступінчастого комплексоутворення у водних розчинах методом рН-титрування

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № | V(NaОН),  мл | рН | [Н+],  моль/л | СA,  моль/л | CNaOH,  моль/л | СMe,  моль/л | Р | Q |  | [А-] | рА |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

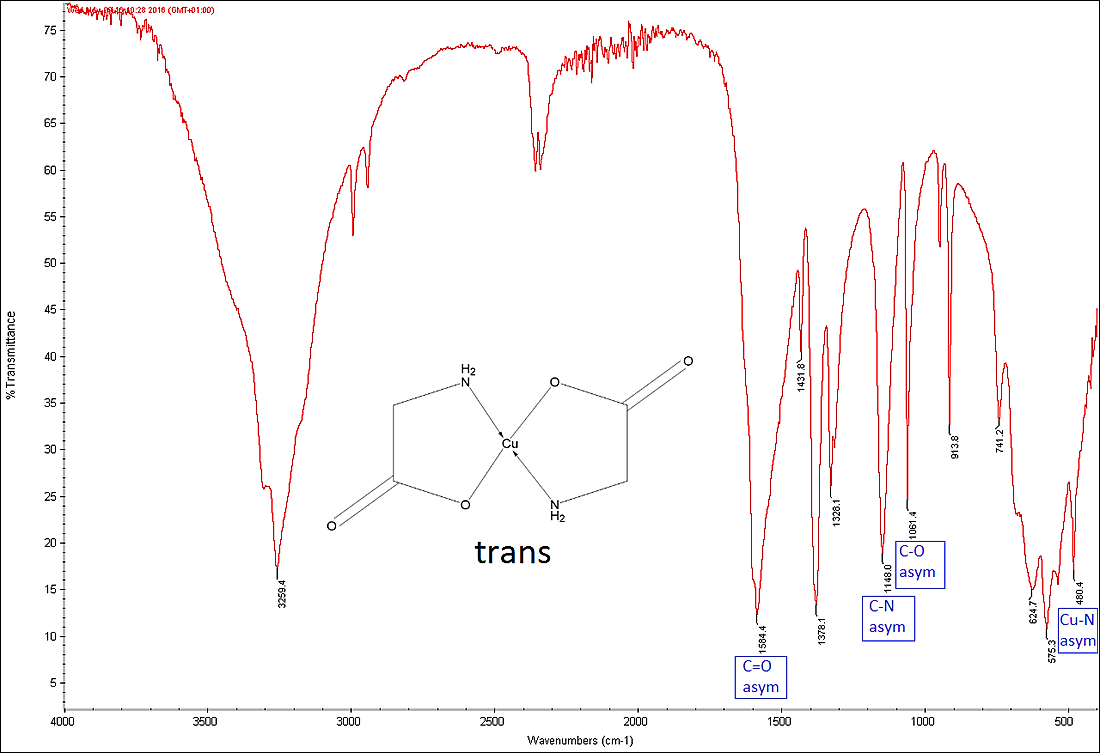
Оскільки досліджуваний розчин не містить вільної хлорної кислоти, її концентрацію в рівнянні (4.11) прирівнюють до нуля.

Всі результати занести до лабораторного журналу в якому повинно бути наявне: таблиця 4.1 результатів вивчення ступінчастого комплексоутворення у водних розчинах методом рН-титрування з відповідними розрахунками; графік залежності –lg[А–] (р[А]), який називається кривою утворення за методом Б’єрума; висновки про максимальну кількість координованих лігандів і визначити ступінчасті константи стійкості комплексів. Відповісти на контрольні питання у письмовійформі.

?

Контрольні питання та завдання

1. Застосування солей Купруму(II), у тому числі аніонів у вигляді простих амінокислот, описано для лікування ревматоїдного артриту. Як діють данні сполуки у вигляді лікарського препарату? Надайте два посилання на літературу, що описують данний механізм впливу.
2. Відомо ряд ферментів, що містять атом Купруму. Назвіть назви двох із них та покажіть координацію органічних лігандів навколо Купруму. Як вплине на рівновагу та дію ферменту додавання твердого калій хлориду в систему?
3. Чому ІЧ-спектркупрум(II) гліцинату*транс*-сполуки набагато простіший, ніж у *цис*-, особливо в області відбитків пальців (800-1200 см-1)?
4. Прокоментуйте та поясніть, який ізомеркупрум(II) гліцинатуутворюється під кінетичним контролем, а який під термодинамічним контролем.
5. При реакції аніону амінокислоти гліцину H2NCH2C (gly–) з оксидом Со(III) утворюються два *гран-* і *ос*-ізомера [Со(gly)3], що не проводять електричний струм, в яких атоми N і О ліганду (gly–) координуються до Со(III). Намалюйте ці два ізомери.
6. Інтерпретуйте ІЧ-спектркупрум(II) гліцинату:



**ТЕМА 5: ВИЗНАЧЕННЯ СТУПІНЧАСТИХ КОНСТАНТ УТВОРЕННЯ АМІАЧНИХ КОМПЛЕКСІВ АРГЕНТУМУ МЕТОДОМ ЛЕДЕНА**

**📚**

**Теоретична частина**

Для випадку ступінчастого комплексоутворення Леден запропонував такий метод розрахунку. Припустимо, що в розчині протікає процес ступнічастого комплексоутворення за схемою:

Me + L = MeL, β1

Me + 2L = MeL2, β2

………………………………

Me + iL = MeLi, βi

Константи утворення для кожного ступеня мають вигляд:

β1 = ; [5.1]

β2 = ; [5.2]

βi = ; [5.3]

Для реакції було узято СМе моль/л метал-іону і СL моль/л ліганда. На основі закону збереження маси можна записати, що:

СMe =[Ме] + [МеL] + [МеL2] + ... + [МеLi] = [Ме] + . [5.4]

Аналогічний запис можна зробити для концентрації ліганду:

СL =[L] + [МеL] + 2[МеL2] + ... + [МеLi] = [L] + . [5.5]

З рівнянь (5.1), (5.2) і (5.3) необхідно визначити рівноважні концентрації комплексів:

[МеL] = β1·[Ме]·[L]; [5.6]

[МеL2] = β2·[Ме]·[L]2; [5.7]

[МеLi] = βi·[Ме]·[L]i; [5.8]

і підставити їх у вираз (5.4):

СMe =[Ме] + β1·[Ме]·[L] + β2·[Ме]·[L]2 + ... + βi·[Ме]·[L]i. [5.9]

Перенесемо [Ме] у ліву частину рівняння і розділимо праву і ліву частини на добуток [Ме]-[L]. В результаті отримаємо:

= β1·+ β2 [L] + β3 [L]2 +... + βi·[L]i-1. [5.10]

Цей вираз є основою для розрахунку констант β1, β2, ..., βi. Сам розрахунок проводять методом послідовних наближень. Розраховують вираз:

= F1[L]. [5.11]

для різних значень рівноважної концентрації ліганду [L] і екстраполюють ці значення на [L] =0 за графіком у координатах F1[L]–[L]. Відрізок на осі ординат, як випливає з правої частини виразу (5.10), дає константу утворення комплексу першого ступеня. Потім розраховують вираз:

F2[L] = [5.12]

і проводять екстраполяцію в координатах F2[L] – [L] та одержують значення константи утворення другого ступеня. Повторюючи розрахунки за вказаним вище способом, знаходять константи утворення всіх ступенів комплексоутворення.

На основі потенціометричних вимірювань ланцюга можна обчислити рівноважну концентрацію метал-іону або ліганда. Звичайно обчисляють рівноважну концентрацію метал-іону, тому немає всіх даних для визначення функції F1[L]. Для того, щоб зробити цей розрахунок, необхідно знати рівноважну концентрацію ліганду.

За Леденом, значення рівноважної концентрації ліганду в першому наближенні знаходять так: припускають, що в розчині немає ступінчастого комплексоутворення, а утворюється лише один гіпотетичний комплекс МеLN із координаційним числом N який дає ті ж рівноважні концентрації вільних іонів металу і ліганду, що і при ступінчастому комплексоутворенні. Константа утворення цього комплексу:

. [5.13]

Координаційне число гіпотетичного комплексу визначають з потенціометричних вимірювань у такий спосіб. Е.р.с. ланцюга пов'язана з концентрацією іонів Ме рівнянням:

E = lg[Me] + const. [5.14]

У випадку достатньо великої стійкості комплексу можна вважати, що при незмінному СМе, [MeL] є сталою величиною, і тому рівняння (5.14) можна записати у вигляді:

E = ·N · lg[L] + const. [5.15]

Вимірючи е.р.с. при двох значеннях величин і , тобто для двох дослідів, можна розрахувати величину N з рівняння:

E2 – E1 = = ·N · (lg[L1] – lg[L2] = ·N · (lg – lg),

прийнявши з певним наближенням величини і , за рівноважніконцентрації ліганду. Якщо відоме значення величини N то рівноважну концентрацію ліганда розраховують за рівнянням:

[L] = CL – N(CMe – [Me])

Ці значення [L] використовують при розрахунку функцій F(L).



**Лабораторна робота №5**

Мета: Визначити ступінчасті константи утворення комплексів Аргентуму з різноманітними лігандами за допомогою потенціометричного методу дослідження реакцій у розчинах.

**Завдання:**

− визначити ступінчасті константи стійкості комплексаАргентуму з аміаком за методом Ледена;

− виміряти електродний потенціал ланцюга потенціометричним методом.

Хімічний посуд та прилади: cтакани на 50 мл – 2 шт, піпетки об’ємом на 10, 5 та 1 мл, мікробюретка містк. 2 мл., Н-метр - мілівольтметр рН-121.

Реактиви:0,1М розчин AgNO3, 1М розчин NH4OH, 2М розчин LiNO3, насичений розчин КС1.

**☝**Техніка безпеки: ОБЕРЕЖНО! Робота з АgNO3!Розчин знаходиться на столі викладача. Злив АgNO3в банку для зливу.Дотримуватись правил роботи з електроплиткою.

Хід роботи

Робота полягає у визначенні рівноважної концентрації Аg+ за допомогою вимірювання електродного потенціалу ланцюга:

Ag | Ag+, NH3 | LiNO3 | KCl | AgCl | Ag

Складають ряд сумішей, що містять однакові початкові концентрації срібла (2-10–3 М) і змінні кількості аміаку (0,002 – 0,02 М) при постійнійіонній силі, яка становить 0,2 (LiNO3). За отриманими значеннями електродного потенціалу розраховують рівноважну концентрацію Аg+-іона за рівнянням:

lg[Ag+]n = lg 0,002 – . [5.16]

де Е – значення електродного потенціалу у відсутність аміаку;Еn– значення потенціалу при змінних кількостей аміаку; n– номер досліду.

Потім для кожного досліду можна розрахувати значення N за формулою:

. [5.17]

Однак через відносну низьку стійкість комплексів Аргентуму з аміаком доцільніше прийняти, що N=2, а при побудові графіків для F1 та F2 від [NН3] проігнорувати перші декілька точок, які сильно відхиляються від прямолінійної ділянки кривої.

Далі знаходять для кожного досліду рівноважну концентрацію аміаку:

[NH3] = . [5.17]

За рівнянням:

[5.18]

обчислюють F1(NН3), будують графік залежності F1(NН3), екстраполюючи криву на [NН3] = 0, одержують β1. За рівнянням:

F2(NH3) = [5.19]

обчислюють F2(NН3) і, екстраполюючи графік цієї функції на [NН3] = 0, отримують β2.

У рН-метричний стакан наливають 0,5 мл 0,1М розчину АgNO3, 2,5 мл 2М розчину LiNO3 і 22,0 мл дистильованої води. Вимірюють значення електродного потенціалу Е. Потім доливають 0,05 мл 1М розчину амоній гідроксиду і вимірюють значення Е1. Знову доливають 0,05 мл розчину амоній гідроксиду і вимірюють значення Е2. Таким чином, доливаючи по 0,05 мл 1М розчину амоній гідроксиду (приблизно до = 1 мл), вимірюють значення Е3, Е4, Е5 і т.д. За отриманими значеннями електродних потенціалів розраховують рівноважну концентрацію Аg+ за рівнянням (5.16). Потім обчислюють за рівнянням (5.17) рівноважну концентрацію [NН3] для кожного досліду. Після цього за рівнянням (5.18) обчислюють F1(NН3). Експериментальні дані записують у таблицю 5.1.

Таблиця 5.1 – Результати дослідження константи утворення комплексів Аргентуму з різноманітними лігандами за допомогою рН-титрування

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| V(NH3),мл | , М | E, В | [Ag+], М | [NH3], М | F1(NH3) | F2(NH3) |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |

Всі результати занести до лабораторного журналу в якому повинно бути наявне: таблиця 5.1 результатів вивчення ступінчастих констант стійкості комплексу з відповідними розрахунками; графік залежності F1(NH3) від [NН3] і, екстраполюючи криву на [NН3] = 0, отримати значення β1; обчислити значення F2(NH3) і, екстраполюючи графік цієї функції на [NН3] = 0, одержати β2; висновки про переважанняоднієї з констант стійкості та пояснити на дисоціації внутрішньої сфери комплекса. Відповісти на контрольні питання у письмовій формі.

?

Контрольні питання та завдання

1. Чи може іонізуватися комплексний іон арґентум аміакату в присутності іонів Аргентуму у водному розчині? Поясніть свою відповідь.
2. При додаванні до твердого арґентум хлориду аміаку, чи буде утворюватися комплексна сполука?
3. Чому AgI нерозчинний у розчині NH4OH, тоді як AgCl та AgBr розчинні у NH4OH ?
4. Розрахуйте розчинність арґентум хлориду в розчині 0,100M NH3.

**ТЕМА 6: ВИЗНАЧЕННЯ СТУПІНЧАСТИХ КОНСТАНТ НЕСТІЙКОСТІ РОДАНІДНИХ КОМПЛЕКСІВ КОБАЛЬТУ(ІІ) МЕТОДОМ Б’ЄРУМА**

**📚**

**Теоретична частина**

**План**

1. Вплив різних факторів на процеси комплексоутворення в розчинах.

2. Комплексні сполуки Кобальту.

3. Метод Б’єрума (метод відповідних розчинів).

**Основні терміни та поняття:** спектрофотометрія, комплексоутворення, тіоціонатний комплекс, хімічна рівновага, константа нестійкості, метод ізомолярних серій.

**1. Вплив різних факторів на процеси комплексоутворення в розчинах**

*1. Вплив іонної сили на комплексоутворення.* Зміна іонної сили розчину викликає зміну коефіцієнтів активності іонів, тоді як коефіцієнти активності незаряджених комплексних елементарних об'єктів практично не змінюються і рівні одиниці. Вплив іонної сили враховують через добуток коефіцієнтів активності, вираховуючи концентраційну константу. Усі наступні розрахунки проводять у концентраційній формі.

*2. Вплив рН на комплексоутворення.* Кислотність водних розчинів може двояко впливати на комплексоутворення:

– *іони Ме*(комплексоутворювача) утворюють з гідроксид-іонами гідроксиди, основні солі або гідроксокомплекси.

– *вільні ліганди*приєднують протони (протонуються).

Наприклад, натрій гексанітрокобальтат (ІІІ) Na3[Co(NO2)6] у дуже кислих і дуже лужних розчинах нестійка сіль тому що:

[Co(NO2)6]3- + 3OH– = Co(OH)3– + 6NO2–;

[Co(NO2)6]3- + 6H+ = Co3+ +  6HNO2.

*3. Вплив концентрації ліганду.* Надлишок ліганду завжди зміщує рівновагу реакції комплексоутворення в бік утворення комплексної сполуки. Чим більша концентрація ліганду, тим повніше метал зв’язується в комплекс і концентрація вільних іонів металу (незакомплексованих) зменшується.Тому, чим більша концентрація ліганду, тим більша рівноважна концентрація комплексу. При високих концентраціях ліганду відбувається утворення комплексної сполуки з максимальним координаційним числом – координаційно насиченої.

*4. Вплив температури.* Константи стійкості і нестійкості, як і інші константи хімічної рівноваги, залежать від температури, тому із зміною температури рівновага комплексоутворення зміщується в той чи інший бік.  Взагалі вплив температури двоякий: підвищення температури розчину при утворенні інертних комплексних сполук сприяє підвищенню швидкості утворення комплексної сполуки; з іншого боку при підвищенні температури розчину зростає хаотичний (невпорядкований) рух молекул та іонів, завдяки чому зменшується імовірність зустрічі комплексоутворювача і лігандів.

*5. Вплив сторонніх іонів, які утворюють малорозчинні сполуки з металом-комплексоутворювачем або лігандом.* Сторонні іони, які можуть вступати у конкуруючі реакції з комплексоутворювачем або лігандами зменшують стійкість комплексної сполуки, тому за умов протікання конкуруючих реакцій (осадження, комплексоутворення) необхідно розраховувати для конкретних умов умовну константу стійкості комплексної сполуки.

[Ag(NH3)2]+ + J- = AgJ¯ + 2NH3;

2[BiJ4]– + Cd2+ = CdJ2 + 2BiJ3¯;

2[Fe(SCN)6]3- + 3HgCl2 = 3[Hg(SCN)4]2- + 2Fe3+ + 6Cl–.

**2. Комплексні сполуки Кобальту**

Особливе місце серед металів першого перехідного періоду за здатністю утворювати координаційні сполуки займає кобальт. Більшість відомих у даний час координаційних сполук 3*d*-перехідних металів сполуки кобальту займають передові позиції.

Відомо кілька різновидів лігандів, які, координуючись з Со(II), створюють умови для оборотного утворення комплексів з О2: основи Шиффа, порфіріни, аміни, макроциклічні аміни, поліаміни, амінокислоти, комплексони, пептиди, поліпептиди. Розгляд основних типів координаційних сполук кобальту з О2 показує , що у більшості з них координаційне число дорівнює шести. Іон кобальту в оксигенованих комплексах зв'язаний з лігандами головним чином через атоми Нітрогену (як правило, не менше трьох) і Оксигену. Отримані переносники кисню різнолігандногу складу: іон амінокислоти – імідазол, іон амінокислоти – нуклеотид, іон амінокислоти або дипептид – гетероциклічний амін та ін.

Одноядерні оксигеновані комплекси менш стійкі, ніж двоядерні. Виділенню одноядерних комплексів сприяють мала діелектрична проникність середовища, висока концентрація кисню, низька температура і значні перешкоди на шляху димеризації. Більшість одноядерних оксигенованих комплексів кобальту утворюється в наведених розчинниках. До складу внутрішньої координаційної сфери їх входять основи Шиффа або порфіріни. Ліганди – порфіріни різних типів – представляють істотний інтерес для отримання оксигенованих комплексів, так як це найбільш близькі моделі гема в природних переносниках кисню. Вивчено різні фізико-хімічні властивості комплексів кобальту з порфиринами: термодинаміка і кінетика зв'язування кисню, вплив стереохімії порфирина і аксіального ліганду на здатність зв'язувати кисень. Показано, що зазначені комплекси швидко реагують з киснем і дають сполуки Со:О2 = 1:1 при низьких температурах. При підвищенні температури до кімнатної відбувається необоротне окиснення Со(II) і виходять не здатні до оксигенації порфіринові комплекси Со(III). Координаційні сполуки Со(II) з основами Шиффа є першими синтетичними переносниками кисню.

Таким чином, іони 3*d*-перехідних металів у низьких ступенях окиснення утворюють координаційні сполуки, здатні оборотно реагувати з О2. Ця властивість залежить від природи лігандів, внутрішньої координаційної сфери іонів металів. До складу найближчого оточення іона металу входять переважно атоми Нітрогену, а також атоми Оксигену, Фосфору, іноді Сульфуру. Відомі одноядерні (М:О2 = 1:1) і двоядерні (М:О2 = 2:1) координаційні сполуки 3*d*‑перехідних металів з О2. Останні частіше зустрічаються у металів кінця ряду.

Більшість синтетичних переносників кисню являє собою координаційні сполуки Со(II). На їх основі отримані найбільш ефективні переносники О2 в твердому стані (координаційні сполуки Со(II) з основами Шиффа) і в розчинах (комплекси кобальту з гістидином, іоном амінокислоти і гетероциклічними підставами, поліазамакроциклічними лігандами).

До стабілізуючих чинників, які запобігають утворенню біядерних комплексів, відносяться: застосування донорних розчинників з низькою діелектричною константою; просторові чинники, які ускладнюють димеризацію комплексу, низька температура розчину, низька концентрація комплексу; застосування в якості як лігандів макромолекул, які знижують можливість утворення О2-містка між двома центральними іонами Кобальту(II). У водних розчинах основидиоксигенних комплексів практично завжди призводить до утворення біядерних комплексів.

**3. Метод Б’єрума (метод відповідних розчинів)**

У цьому методі порівнюються розчини, що містять різні концентрації речовин М і А, але мають однакові значення (так звані відповідні розчини). Для таких розчинів:

. [6.1]

Величина [А], що визначає розподіл іонів металу між різними комплексами, однакова в обидвох розчинах. У зв'язку з цим середні або уявні коефіцієнти молярного поглинання:

, [6.2]

для даних розчинів також однакові. Рівняння (6.1) може бути розв’язане як щодо [А], так і щодо :

[6.3]

[6.4]

Для визначення [А] і за формулами (6.3) і (6.4) вимірюють оптичні густини двох серій розчинів, у кожній з яких СМ = const, а СА поступово збільшується. Серії розчинів відрізняються величинами і . Розрахувавши за допомогоюформули (6.2) значення ε, будують на одному кресленні дві криві залежності = *f*(С**А**) для двох серій дослідів. Горизонтальна пряма, проведена через точки з однаковим значенням , зв'язує відповідні розчини, для яких можуть бутивизначені величини і при даних і .

Потім за формулою (6.3) розраховують для цих розчинів концентрацію [А] і, нарешті, за формулою (6.4) знаходять функцію утворення . Такі розрахунки дозволяють побудувати "кривіутворення", тобто криві залежності = *f*([рА]), які використовуються для розрахунку ступінчастих констант нестійкості (Кn).

При визначенні значення Кnвикористовують наближені розрахунки: на кривій утворення вибирають значення р[А], що відповідають точкам кривої, з  = 0,5; 1,5; 2,5 і т.д. Такий простий метод розрахунку (визначення) констант Кnдає точні значення у випадках, якщо константи ступінчастого комплексоутворення істотно відрізняються одина від одної. При невеликій відмінності констант слід застосовувати більш складні методи розрахунку.



**Лабораторна робота №6**

Мета: визначити ступінчасті константи нестійкості роданідних комплексів кобальту за допомогою спектрофотометричного методу дослідження реакцій у розчинах.

**Завдання:**

− визначити ступінчасті константи нестійкості роданідних комплексів кобальту у водно-ацетоновому середовищі;

− розрахувати константу стійкості комплексу методом відповідних розчинів.

Хімічний посуд та прилади: мірні колби на 25 мл – 10шт., піпетки на 1, 2, 5 та 10 мл, кювети, спектрофотометр СФ-46 або КФК-2.

Реактиви: 0,05 М розчин кобальту нітрату, 1М розчин калій роданіду, 2 М розчин літій нітрату,ацетон.

Хід роботи

Іони кобальту взаємодіють із роданідом з утворенням ряду комплексів: Сo(SCN)+, Сo(SCN)2, Сo(SCN)42–. Роданідні комплекси кобальту, як і інших металів, малостійкі у водних розчинах і характеризуються ступінчастим комплексоутворенням. Тому при колориметричному визначенні кобальту завжди користуються неводними розчинниками, які значно зменшують дисоціацію роданідних комплексів. Таким органічним розчинником є ацетон.

Графік поглинання A відносно довжини хвилі λ для комплексу Сo(SCN)42– наведена нижче (рис 6.1).

Оптимальна довжина хвилі (λ) – 620 нм, оскільки це довжина хвилі відповідає максимальному світлопоглинанню комплексу Сo(SCN)42–.

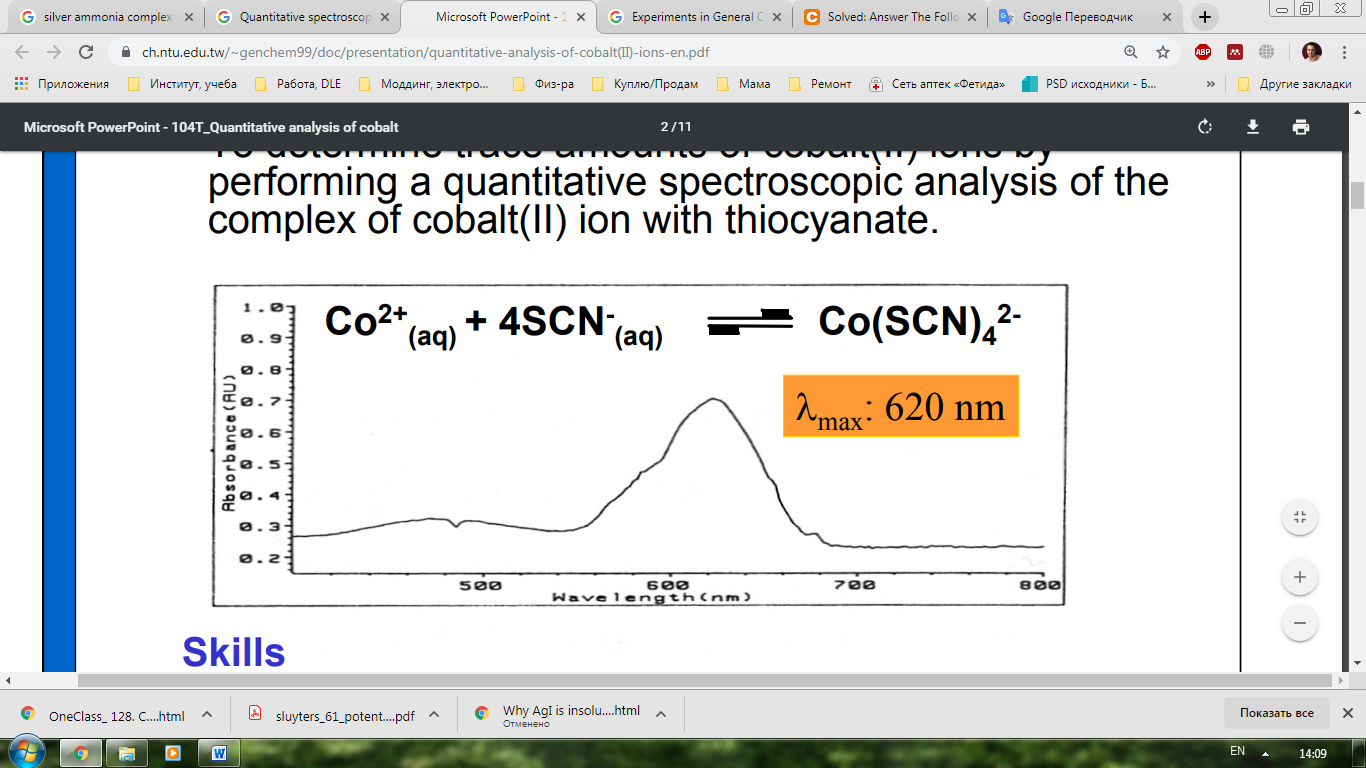


Рисунок 6.1 – Калібрувальна крива в системі Fe3+ – SCN–

У 10 мірних колб на 25 мл вводять 1 мл 0,05 М розчину кобальт(II) нітрату, 2,5 мл 2М розчину літій нітрату, 12,5 мл ацетону. Потім у ці колби вводять змінні кількості 1М розчину калій роданіду: 1,0; 1,1; 1,2; ... 1,8; 1,9 мл; дистильованою водою доводять об’єм розчину до мітки. Розчини перемішують і вимірюють оптичну густину при 625 нм (на СФ-4, *l* = 1 см), розчин порівняння – розчин нульової проби. Аналогічним чином готують другу серію розчинів, доливаючи в кожну колбочку по 0,5 мл 0,05 М розчину солі кобальту; кількість інших реактивів як у попередньому випадку. Отримані в такий спосіб розчини після перемішування фотометрують на СФ-4, *l* = 1 см, λ = 620 нм.

Розрахувавши за допомогою формули (6.2) значення ε, будують на одному кресленні дві криві залежності ε = *f*(CSCN–) для двох серій дослідів. Горизонтальна пряма, проведена через точки з однаковим значенням , зв'язуєвідповідні розчини, для яких визначають величини і – при даних і . Потім за формулою (6.3) розраховують для цих розчинів концентрації [SCN–] і, нарешті, за формулою (6.4) знаходять функцію утворення і будують криву залежності = *f*(–lg[SCN–]), яку використовують для розрахунку ступінчастих констант нестійкості Кn.

?

Контрольні питання та завдання

1. Чи буде впливати на забарвлення розчину комплексу кобальту концентрація ацетону у водно-ацетоновому середовищі? Поясніть свою відповідь.
2. Поясніть додавання літій нітрату при зливанні розчинів – кобальт(II) нітрату і калій роданіду?
3. Поясніть та намалюйте будову даного комплексуСo(SCN)42–.
4. До розчину солі кобальту(ІІ) поступово додавайте концентрований розчин аміаку. До одержаного розчину додайте кілька крапель розчину гідроген пероксиду. Які процеси при цьому відбуваються?

РОЗРАХУНКОВІ ЗАВДАННЯ З РОЗДІЛУ 2

icons8-галочка-261.Для заданої комплексної сполуки поясніть, як утворюються хімічні зв’язки за методом валентних зв’язків, для чого вкажіть:

1. електронну формулу атома і йона-комплексоутворювача;
2. розподіл електронів на валентних орбіталях йона- комплексоутворювача;
3. розподіл електронів на валентних орбіталях йона- комплексоутворювача після утворення хімічних зв’язків із лігандами;
4. вкажіть, які орбіталі комплексоутворювача беруть участь у зв’язках з лігандами, як відбувається гібридизація орбіталей комплексоутворювача, яку конфігурацію має комплексний йон;
5. розрахуйте магнітний момент комплексного йона.

Поясніть, як утворюються хімічні зв’язки за теорією кристалічного поля, для чого вкажіть:

1. як і чому розщеплюються *d*-орбіталі;
2. як розподіляються електрони на цих орбіталях, низькоспіновим чи високоспіновим є комплекс, розрахуйте магнітний момент комплексного йона;
3. чи має комплекс забарвлення;
4. розрахуйте значення енергії стабілізації кристалічним полем (ЕСКП), чи є стійким цей комплекс:

|  |  |
| --- | --- |
| а) [Co(NH3)6]Cl3 | б) K3[Fe(CN)6] |
| в) K4[Fe(CN)6] | г) K3[Co(NO2)6] |
| д) [Mn(H2O)6]SO4 | е) [Fe(H2O)6]SO4 |
| ж) K3[CoF6] | к) [Cd(NH3)6]Cl2 |
| л) [Ti(H2O)6]Cl3 | м) K2[Zn(OH)4] |

icons8-галочка-262. Напишіть, не використовуючи довідковий матеріал, 3*d*-елементи в тому порядку, як вони розташовані в періодичній системі. Вкажіть іони металів, які як правило, утворюють тетраедричні комплекси [МХ4]2–, де X –галогенід-йон.

icons8-галочка-263. а) На схемі розташування *d*-елементів в періодичній системі вкажіть елементи (і їх ступені окислення), що утворюють квадратні комплекси; б) Наведіть три приклади квадратних комплексів.

icons8-галочка-264. а) Наведіть дві структури, які описують більшість шестикоординаційних комплексів; б) Яка з них менш за всього зустрічається? в)  Наведіть формули трьох шестикоординаційних комплексів перехідних металів, що мають типову структуру.

icons8-галочка-265. Назвіть і намалюйте структури наступних комплексів: а) [Ni(CO)4]; б) [Ni(CN)4]2–; в) [CoCl4]2–; г) [Ni(NH3)6]2+.

icons8-галочка-266. Намалюйте структури типових комплексів, які містять такі ліганди: а) en; б) ох2–; в) phen; г) edta4–.

icons8-галочка-267. Намалюйте структуру: а) типової квадратної координаційної сполуки; б) типового тригонально-призматичного шестикоординаційного комплексу; в) типового комплексу з координаційним числом 2. Назвіть кожен комплекс.

icons8-галочка-268. Напишіть формули: а) хлоропентаамінокобальт(III) хлориду; б) гексаакваферум(III) нітрату; в) *цис*-дихлоробіс(етилендіамін)рутенію(II); г) μ‑гідроксобіс[пентааміно хрому(III)] хлориду.

icons8-галочка-269. Назвіть октаедричні комплексні іони: а) *цис*-[Cr(NH3)4Cl2]+; б) *транс*- [Cr(NH3)2(NCS)4]–; в) [Co(en)2(C2O4)]+. Яка структура (*цис*- або *транс*-) оксалатного комплексу?

icons8-галочка-2610. Намалюйте всі можливі ізомери: а) октаедричного [Ru(NH3)4Cl2]; б) квадратного [IrH(CO)(PR3)2]; в) тетраедричного [Co(OH)2Cl3]–; г) октаедричного [Ir(PEt3)3Cl3]; Д) октаедричного [Co(en)(NH3)2Cl2]+.

icons8-галочка-2611.Сполука Na2IrCl6 реагує з трифенілфосфіном в діетиленгліколі в атмосфері СО з утворенням *транс*-[Ir(CO)(PPh3)2Cl], відомого як комплекс Васка. При надлишку СО утворюється п’ятикоордінаційний комплекс, обробка його NaBH4 в етанолі дає [IrH(CO)2(PPh3)2]. Намалюйте і назвіть всі три комплекси.

icons8-галочка-2612. Які з наступних комплексів хіральні: а) [Cr(ox)3]3–; б) *цис*-[Pt(en)Cl2]; в) *цис*-[Rh(NH3)4Cl2]+; г) [Ru(bipy)3]2+; д) [Co(edta)]–; е) *гран*‑[Co(dien)(NO2)3]; ж) *ос*-[Co(dien)(NO2)3]? Намалюйте енантіомери хіральних комплексів і визначить площину симетрії в ахіральних комплексах.

icons8-галочка-2613. Тверда сполука рожевого кольору має формулу CoCl3·5NH3·H2O. Розчин цієї сполуки також рожевий і при титруванні розчином аргентум нітрату швидко дає 3 моль AgCl. При нагріванні рожевої речовини вона втрачає 1 моль Н2О з утворенням твердої сполуки пурпурного кольору з тим же співвідношенням NH3: С1: Со. Пурпурна тверда сполукашвидко віддає два своїх хлорид-йона; потім при розчиненні і подальшому титруванні AgNO3 повільно віддає один зі своїх хлорид-йонів. Визначте структуру двох октаедричних комплексів, намалюйте і назвіть їх.

icons8-галочка-2614. Готовий реактив гексагідрат хром(III) хлориду має загальну формулу СrС13·6Н2О. При кип'ятінні розчину він стає фіолетовим і має молярну електропровідність, порівнянну з електропровідністю [Cr(NH3)6]Cl3. В свою чергу, СrС13·5Н2О – речовина зеленого кольору, його розчин має більш низьку молярну електропровідність. Якщо підкислений розбавлений розчин зеленого комплексу залишити стояти на кілька годин, то він стає фіолетовим. Поясніть ці факти, використовуючи схематичне зображення структур.

icons8-галочка-2615.Фосфінові і арсинові аналоги [Pt(NH3)2Cl2] були отримані в 1934 р.Йенсеном. Він повідомив про нульовий дипольний момент *β*-ізомерів, де позначення *β* представляє продукт послідовності реакції, яка аналогічна використовується для отримання амінів. Наведіть структури цих комплексів.

icons8-галочка-2616. Комплекс, вперше позначений *β*-[Pt(NH3)2Cl2], був ідентифікований як *транс*-ізомер. (*цис*-Ізомер був позначений α). Він повільно реагує з твердим Ag2O з утворенням [Pt(NH3)2(OH2)2]2+. Цей комплекс не реагує з етилендиаміном з утворенням хелатного комплексу. Назвіть і намалюйте структуру диаквакомплексу.

**ГЛОСАРІЙ**

**А**

**Адсорбційний комплекс –** хімічний індивід, складений з адсорбату й частини адсорбенту, з якою він зв’язаний.

**Аквацїя** – входження одної чи більше цілих молекул води в іншу частинку, яке може супроводитися (або не супроводитися) заміщенням атомів або груп. Наприклад, входження молекул води у внутрішню лігандну сферу комплексу: [Co(NH3)4(H2O)(NO3)]2+ → [Co(NH3)4(H2O)2]3+.

**Активація (у теорії реактивності) –** послаблення одного або кількох хімічних зв'язків у лігандікомплексної сполуки,що утворюються(наприклад, активація метану солями платини).

**Активація лігандів** – один з типів реакцій комплексних сполук, який за правилами підрахунку електронів відноситься до групи (18→18), де числа в дужках показують суму незв'язаних електронів на атомі металу М та електронів на метал-лігандних зв'язках до і після реакції. Загальне рівняння:

MWXYZA + B → MWXYZ(AB),

де M — центральний іон металу, а W, X, Y, Z, A – ліганди в комплексі-реактанті, W, X, Y, Z, AB — ліганди в комплексі- продукті.

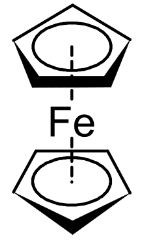
**Асоціативне заміщення** – реакція заміщення, коли вихідний комплекс проходить через перехідний стан, де координаційне число є вищим. Тобто це заміщення одного ліганда на інший в координаційній сфері комплексу, коли на початку відбувається приєднання ліганда до комплексу з утворенням проміжної сполуки — асоціату.

AX + Y– ↔ XAY–

XAY–→ X– + AY

**Алюмогідриди** – комплексні сполуки, молекули яких мають у своєму складі йон [AlH4]–, добрі відновники.

**Анація** – заміщення незарядженого ліганда (напр., H2O) у комплексі на ліганд-аніон (напр., Cl–).термін утворено скороченням англійського слова *anionation* – аніонування.

**Ареновий π-комплекс перехїдних металїв** – сполука, в якій перехідний метал зв'язаний з одним або двома лігандними ароматичними ядрами (що є донорами π-електронів), знаходячись між їх площинами (напр., сендвічові сполуки), які часто є паралельними (пр., у фероцені).

**Б**

**Багатоядерний комплекс** – комплексна сполука, що має два або більше центральних атомів, ліганди яких утворюють координаційні сфери, що сполучаються за рахунок місткових атомів чи груп. Центральні атоми металів можуть також сполучатись між собою, в цьому випадку порядок зв’язків між n атомами металів розраховується за правилом (n · 18 – Qe)/2, де Qe – загальна кількість електронів у комплексі.

**Бідентатний ліганд** – ліганд, який має два атоми або центри, що координуються з одним центральним атомом у комплексі. Пр., 1,10‑фенантролін є бідентатним лігандом Феруму.

**В**

**Водневий показник** – від’ємний десятковий логарифм концентрації іонів Гідрогену.

**Ван-дер-Ваальсовий комплекс** – молекулярна система, в якій окремі індивідуальні частини утримуються разом за рахунок притягальних сил, основний вклад в які вносять дисперсійні сили. Раніше так називали комплекс, що утворений за рахунок будь-яких сил, інших, ніж у ковалентних зв’язках.

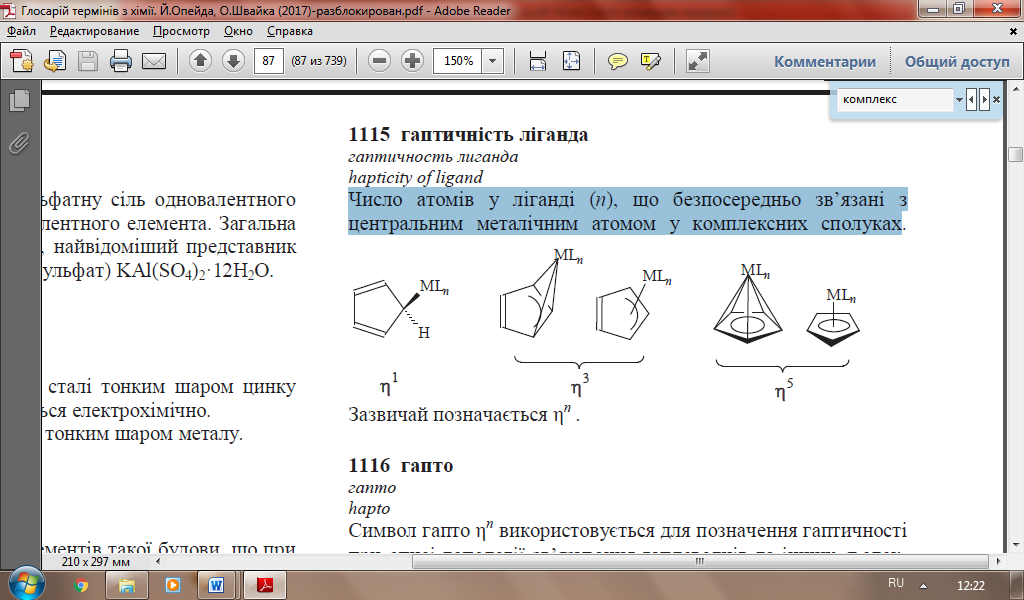
**Високоспіновий комплекс** – металолігандний комплекс з тим самим числом неспарених електронів, як і в некомплексованому йоні металу. Утворюється, коли при комплексуванні ліганда з металічним йоном розщеплення кристалічного поля мале і електрони можуть займати ще d-орбіталі, не спаруючись. У такому комплексі число неспарених електронів є максимальним (з огляду їх можливих положень на орбіталях).

**Внутріорбітальний комплекс** – комплекс, в якому електрони лігандів займають 3*d*-орбіталі центрального атома металу, як напр., в [Fe(CN)6]3–.Синонім – низькоспіновий комплекс, ковалентний комплекс.

**Г**

**Густина** – відношення маси речовини при 20 0С до маси такого ж об’єму води при 20 0С, визначають пікнометрами або ареометрами.

**Гаптичність ліганда** – число атомів у ліганді (*n*), що безпосередньо зв’язані з центральним металічним атомом у комплексних сполуках.



Зазвичай позначається ηn .

**Гідратна ізомерія** – ізомерія комплексних сполук, зумовлена різним розміщенням елементів води у внутрішній координаційній сфері або поза нею, напр., CrCl3·6H2O та [Cr(H2O)4Cl2]Cl·2H2O.

**Гідроксокомплекс** – комплексна сполука, що має в координаційній сфері монодентантні групи OH–.

**Гемохром** – комплекс ферум-порфірин з одним або двома лігандами- основами (напр. піперидином, амінами).

**Д**

**Дентатність** – кількісна характеристика донорно-акцепторних властивостей лігандів, що визначається як число координаційних місць, які займає ліганд у внутрішній координаційній сфері комплексу. Ліганд може бути монодентантним, якщо займає одне місце, та полідентантним, якщо займає кілька місць.

**Дисоціативне заміщення** – у хімії комплексних сполук, реакція заміщення, коли в перехідному стані координаційне число є меншим, ніж у початковому комплексі. Більшість октаедральних заміщень є дисоціативними.

**Е**

**Екстракційний реагент** – реагент, що утворює комплексну сіль або іншу сполуку, здатну екстрагуватися чи розподілятися між фазами екстракційної системи з певним коефіцієнтом розподілу.

**Ензим-субстратний комплекс** – молекулярний асоціат, що утворюється при ферментному каталізі з молекул ферменту та субстрату.

**З**

**Зовнішньоорбітальний комплекс** – комплекс, в якому зайнятими є 4*d*орбіталі центрального атома металу, як напр., в [FeF6]3-. Синонім – високоспіновий комплекс, йонний комплекс.

**Зовнішня координаційна сфера** – оточення комплексного йона, яке складають хімічні частинки поза першою координаційною сферою.

**І**

**Ізомерія зв'язування** – у хімії комплексних сполук та солей, структурна ізомерія, що виникає, як результат координації одного або більше лігандів з йоном металу більше, ніж одним способом. Пр., у [SCN]– як атом S, так і N можуть виступати потенційним донорним центром: [S=C=N]–. Отже існують два ізомери зв’язування (атом приєднання до центра вказується курсивом): [Co(NH3)5(NCS-*N*)]2+ і [Co(NH3)5(NCS-*S*)]2+; солі —тіоціанати M-SCN та ізотіоціанати M-NCS.Синонім — сольова ізомерія.

**Й**

**Йонний комплекс** – згідно з ранньою теорією валентних зв’язків, це комплекс, в якому електронна конфігурація йона металу є такою ж, як і у вільного атома в газовому стані. Синонім – високоспіновий комплекс, зовнішньоорбітальний комплекс.

**К**

**Коефіцієнт заломлення світла** – величина зміни напряму світлових променів при переході з одного середовища в інше.

**Колориметрія і спектрофотометрія** – вимірювання кількості світла, яке вбирається розчинами лікарських речовин.

**Кластерна сполука** – багатоядерна комплексна сполука, в основі якої лежить клітка (об'ємний скелет) зокрема з атомів металів, які з’єднані безпосередньо між собою зв’язком метал-метал. Пр., [Rh6(CO)16], [Mo6Cl8]4+.

**Ковалентний комплекс** – згідно з ранньою теорією валентних звязків, це комплекс, в якому електрони є спареними настільки, наскільки це можливо. Синоніми – низькоспіновий комплекс, внутрішньо- орбітальний комплекс.

**Комплексний іон** –іонна молекулярна частинка, де один або більше аніонів або нейтральних молекул зв'язані з йоном металу. Пр., Co2+ сполучається з 6 молекулами води, утворюючи комплексний іон Co(H2O)62+.

**Комплексометричне титрування** – титрування, в основі якого лежить швидка стехіометрична реакція між бідентантним чи полідентантним лігандом (комплексоном) та йоном металу з утворенням комплексу, константа стабільності якого в даних умовах є високою. Кінцеву точку часто фіксують за допомогою органохромних індикаторів.

**Комплексометpiя** – титриметричні методи аналізу, засновані на реакціях утворення малодисоційованих розчинних комплексів певного йона з різними лігандами; при цьому використовують реакції, що йдуть швидко, кількісно та зі збереженням стехіометрії, як правило, зі зміною кольору.

**Комплексон** – органічна хелатотвірна сполука. Стійкість утворюваного комплексу з катіонами металу залежить, зокрема, від числа, положення та основності донорних атомів, якими визначаються кількість та розмір утворюваних хелатних циклів. Такими властивостями відзначаються, напр., поліамінополіалкілкарбонові та фосфонові кислоти, їх похідні, широковідомими є трис-(ціанометил)амін N(CH2CN)3, етилендіамінтетраоцтова кислота (HOOCH2)2NC2H4N(COOH)2та ін. Використовуються в аналітичній хімії.

**Координаційна ізомерія** – вид структурної ізомерії комплексних солей з комплексними катіоном та аніоном, коли окремі ліганди у комплексних йонах займають різні положення біля центральних атомів металів, напр., [Co(NH3)6][Cr(CN)6] та [Cr(NH3)6][Co(CN)6], [PtII(NH3)4][PtIVCl6] та [PtIV(NH3)4Cl2] [PtIICl4].

**Координаційна сфера** –простір, де розташовані центральний іон (атом) комплексу та ліганди, які його оточують.

**Л**

**Лабільний комплекс** – комплекс, ліганди якого можна легко виміняти на інші, тобто такий, що характеризується високими швидкостями реакцій обміну лігандів.

**М**

**Макроаналіз** (грам-метод) − маса наважки − 1-10 г; об’єм − 10-100 мл.

**Мікроаналіз** (міліграм-метод) − маса наважки − 10-3-10-6 г; об’єм − 10-1-10-4 мл.

**Металорганічні сполуки** – органічні речовини, в молекулах яких атоми металів безпосередньо зв’язані з атомами Карбону.

**Металохромний індикатор** – комплексотворний реагент, здатний змінювати забарвлення при взаємодії з йонами металів і відновлювати її в точці еквівалентності або поблизу неї.

**Н**

**Нейтральний хелат** – хелатний комплекс, в якому заряд центрального йона зкомпенсований зарядами лігандів. Утворюється за участі полідентантних лігандів з координаційними числами 4, 6 (рідше 2, 8).

**П**

**Поле лігандів** – електричне поле із симетрією, що визначається симетрією комплексу і створюється лігандами в комплексі, викликаючи розщеплення енергетичних рівнів центрального йона.

**С**

**Сильний ліганд** – ліганд, який викликає велике розщеплення кристалічного поля, що виявляється в низькоспінових комплексах.

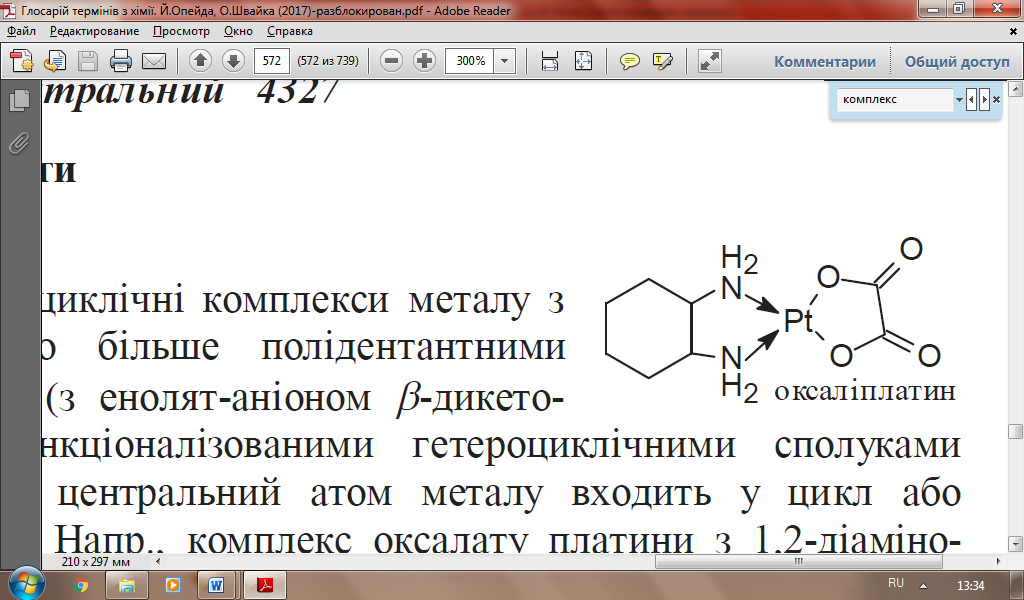
**Слабке поле лігандів** – кристалічне поле лігандів, що викликає менше розщеплення енергетичних рівнів центрального йона, ніж розщеплення у випадку вільного йона. В комплексі з таким полем число неспарених електронів центрального йона є однаковим з числом неспарених електронів вільного йона.

**Т**

**Температура плавлення** – інтервал температури між початком плавлення – появою перших крапель рідини і кінцем плавлення – повним перетворенням речовини в рідкий стан.

**Х**

**Хроматографічний метод** – розділення суміші за допомогою адсорбції на твердих речовинах з наступним селективним вимиванням складових частин відповідними розчинниками.

**Хелати** – стабільні циклічні комплекси металу з одним або більше полідентантними лігандами (з енолят-аніоном β-дикетону, з функціоналізованими гетероциклічними сполуками тощо), де центральний атом металу входить у цикл або спіроцикл. Напр., комплекс оксалату платини з 1,2-діаміно- циклогексаном, що проявляє антиканцерогенні властивості. Синонім ‑ внутрішньокомплексні солі.

**Хелатні зв'язки** – система зв'язків у комплексних сполуках, в яких центральний атом сполучається з лігандами, утворюючи хелатні кільця, найчастіше п'яти- чи шестичленні.

**Ц**

**Центральний атом** – атом чи йон у комплексі, довкола якого координуються ліганди.

**ДОДАТки**

**Таблиця 1. Константи дисоціації деяких слабких**

**електролітів при 25оС**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| ***Назва*** |  | ***Формула*** | ***К*** | ***pК*** |
| Нітритна кислота |  | HNO2 | 6,9 ⋅ 10-4 | 3,16 |
| Мурашина кислота |  | HCOOH | 1,8⋅ 10-4 | 3,75 |
| Сульфітна кислота | К1 | H2SO3 | 1,4 ⋅ 10-2 | 1,85 |
|  | К2 |  | 6,2 ⋅ 10-8 | 7,20 |
| Дигідрогенсульфідна кислота | К1 | H2S | 1,0 ⋅ 10-7 | 6,99 |
|  | К2 |  | 2,5 ⋅ 10-13 | 12,60 |
| Карбонатна кислота | К1 | H2CO3 | 4,5 ⋅ 10-7 | 6,35 |
|  | К2 |  | 4,8 ⋅ 10-11 | 10,32 |
| Оцтова кислота |  | CH3COOH | 1,74⋅ 10-5 | 4,76 |
| Хроматна кислота | К1 | H2CrО4 | 1,1 · 10 | -1 |
|  | K2 |  | 3,2 ∙ 10-7 | 6,5 |
| Фосфатна кислота | К1 | H3PO4 | 7,1 ⋅ 10-3 | 2,15 |
|  | К2 |  | 6,2 ⋅ 10-8 | 7,21 |
|  | К3 |  | 1,3 ⋅ 10-12 | 11,89 |
| Гідрогенфторидна кислота |  | HF | 6,2 ⋅ 10-4 | 3,21 |
| Ціанідна кислота |  | HCN | 5,0⋅ 10-10 | 9,30 |
| Щавелева кислота | К1 | H2C2O4 | 5,6 ⋅ 10-2 | 1,25 |
|  | К2 |  | 5,4 ⋅ 10-5 | 4,27 |
| Амоній гідроксид |  | NH3⋅H2O | 1,76 ⋅ 10-5 | 4,755 |
| Алюміній гідроксид | К3 | Al(OH)3 | 1,4 ⋅ 10-9 | 8,85 |
| Ферум(III) гідроксид | К2 | Fe(OH)3 | 1,8 ⋅ 10-11 | 10,74 |
|  | К3 |  | 1,3 ⋅ 10-12 | 11,89 |
| Купрум(II) гідроксид | К2 | Cu(OH)2 | 1,0 ⋅ 10-6 | 6,00 |
| Плюмбум(II) гідроксид | К1 | Pb(OH)2 | 9,6 ⋅ 10-4 | 3,02 |
|  | К2 |  | 3,0 ⋅ 10-8 | 7,52 |
| Хром(III) гідроксид | К3 | Cr(OH)3 | 1,6 ⋅ 10-8 | 7,80 |
| Цинк гідроксид | К2 | Zn(OH)2 | 2,0 ⋅ 10-6 | 5,70 |

**Таблиця 2. Значення коефіцієнтів активності іонів залежно від зарядів цих іонів і іонної сили розчину**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| ***Іонна сила*** | ***Заряди іонів*** | | |
|  | **±1** | **±2** | **±3** |
| 0,0001 | 0,99 | 0,95 | 0,90 |
| 0,0002 | 0,98 | 0,94 | 0,87 |
| 0,0005 | 0,97 | 0,90 | 0,80 |
| 0,001 | 0,96 | 0,86 | 0,73 |
| 0,002 | 0,95 | 0,81 | 0,64 |
| 0,005 | 0,92 | 0,72 | 0,51 |
| 0,01 | 0,89 | 0,63 | 0,39 |
| 0,02 | 0,87 | 0,57 | 0,28 |
| 0,05 | 0,84 | 0,50 | 0,21 |
| 0,1 | 0,81 | 0,44 | 0,16 |
| 0,2 | 0,80 | 0,41 | 0,14 |
| 0,3 | 0,81 | 0,42 | 0,14 |
| 0,5 | 0,84 | 0,50 | 0,21 |

**Таблиця 3. Масова частка й молярна концентрація хлоридної кислоти залежно від щільності розчину**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ***ρ,***  ***г/мл*** | ***ω,***  ***%*** | ***С,***  ***моль/л*** | ***ρ,***  ***г/мл*** | ***ω,***  ***%*** | ***С,***  ***моль/л*** |
| 1,00 | 0,360 | 0,0987 | 1,10 | 20,39 | 6,15 |
| 1,01 | 2,36 | 0,655 | 1,11 | 22,33 | 6,80 |
| 1,02 | 4,39 | 1,23 | 1,12 | 24,25 | 7,45 |
| 1,03 | 6,43 | 1,82 | 1,13 | 26,20 | 8,12 |
| 1,04 | 8,49 | 2,42 | 1,14 | 28,18 | 8,81 |
| 1,05 | 10,52 | 3,03 | 1,15 | 30,14 | 9,51 |
| 1,06 | 12,51 | 3,64 | 1,16 | 32,14 | 10,22 |
| 1,07 | 14,49 | 4,25 | 1,17 | 34,18 | 10,97 |
| 1,08 | 16,47 | 4,88 | 1,18 | 36,23 | 11,73 |
| 1,09 | 18,43 | 5,51 | 1,19 | 38,32 | 12,50 |

**Таблиця 4. Константи розчинності деяких малорозчинних електролітів при 25оС**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| ***Електроліт*** | ***Ks*** | ***Електроліт*** | ***Ks*** |
| AgBr | 5,3⋅10-13 | Fe(OH)3 | 6,3⋅10-38 |
| Ag2CO3 | 1,2⋅10-12 | FeS | 5,0⋅10-18 |
| AgCl | 1,8⋅10-10 | HgS (черн) | 1,6⋅10-51 |
| Ag2CrO4 | 1,1⋅10-12 | Mn(OH)2 | 1,9⋅10-13 |
| AgI | 8,3⋅10-17 | MnS | 2,5⋅10-10 |
| Ag3PO4 | 1,3⋅10-20 | Mg(OH)2 | 7,1⋅10-12 |
| Ag2S | 6,3⋅10-50 | Ni(OH)2 | 2,5⋅10-15 |
| Al(OH)3 | 1⋅10-32 | NiS | 1,0⋅10-24 |
| BaCO3 | 4,0⋅10-10 | PbBr2 | 9,1⋅10-6 |
| BaC2O4 | 1,1⋅10-7 | PbCl2 | 1,6⋅10-5 |
| BaCrO4 | 1,2⋅10-10 | PbCrO4 | 1,8⋅10-14 |
| BaSO4 | 1,1⋅10-10 | PbF2 | 2,7⋅10-8 |
| CaCO3 | 3,8⋅10-9 | PbI2 | 1,1⋅10-9 |
| CaC2O4 | 2,3⋅10-9 | Pb(OH)2 | 1,1⋅10-20 |
| CaCrO4 | 7,1⋅10-4 | PbSO4 | 2,3⋅10-7 |
| CaSO4 | 2,5⋅10-5 | Sb2S3 | 1,0⋅10-30 |
| CdS | 7,9⋅10-27 | Sn(OH)2 | 6,3⋅10-27 |
| Cr(OH)3 | 6,3⋅10-31 | SnS | 1,0⋅10-25 |
| CuS | 6,3⋅10-36 | SrCO3 | 1,1⋅10-10 |
| Cu2S | 2,5⋅10-48 | SrSO4 | 2,3⋅10-7 |
| Cu(OH)2 | 2,2⋅10-20 | Zn(OH)2 | 7,1⋅10-18 |
| Fe(OH)2 | 8,0⋅10-16 | ZnS | 1,6⋅10-24 |

**Таблиця 5. Стандартні окисно-відновні потенціали**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ***Елемент*** | ***Рівняння напівреакції*** | ***Ео, В*** |
| Al | Al3+ + 3ē ⮀ Al0 | -1,66 |
| Bi | Bi3+ + 3ē ⮀ Bi0 | +0,22 |
|  | NaBiО3↓ + 4H+ + 2ē ⮀ BiО+ + Na+ + 2H2O | +1,8 |
| Br | Br20 + 2ē ⮀ 2Br- | +1,09 |
| Cl | Cl20 + 2ē ⮀ 2Cl- | +1,36 |
| Cr | Cr3+ + ē ⮀ Cr2+ | -0,41 |
|  | Cr2O72- + 14H+ + 6ē ⮀ 2Cr3+ + 7H2O | +1,33 |
|  | CrО42- + 4H2O + 3ē ⮀ Cr(OH)3↓ + 5OH- | -0,13 |
| Fe | Fe3+ +1ē ⮀ Fe2+ | +0,77 |
|  | Fe3+ +3ē ⮀ Fe0 | -0,04 |
|  | Fe2+ +2ē ⮀ Fe0 | -0,44 |
|  | Fe(OH)3 +1ē ⮀ Fe(OH)2 + OH- | -0,56 |
| I | I2↓ + 2ē ⮀ 2I- | +0,54 |
| Mn | MnО4- + 8H+ + 5ē ⮀ Mn2+ + 4H2O | +1,51 |
|  | MnО4- + 2H2O + 3ē ⮀ MnО2 + 4OH- | +0,59 |
|  | MnО4- + 1ē ⮀ MnО42- | +0,56 |
|  | MnО2 + 4H+ + 3ē ⮀ Mn2+ + 2H2O | +1,23 |
| N | NO3- + 3H+ + 2ē ⮀ HNO2 + H2O | +0,94 |
|  | NO3- + 2H+ + ē ⮀ NO2↑ + H2O | +0,80 |
|  | NO3- + 4H+ + 3ē ⮀ NO↑ + 2H2O | +0,96 |
|  | NO3- + 10H+ + 8ē ⮀ NH4+ + 3H2O | +0,87 |
|  | HNO2 + H+ + 1ē ⮀ NO + H2O | +0,99 |
| O | O2↑ + 4H+ + 4ē ⮀ 2H2O | +1,23 |
|  | O2↑ + 2H+ + 2ē ⮀ H2O2 | +0,68 |
|  | O2↑ + H2O + 2ē ⮀ HO2- + OH- | -0,08 |
|  | H2O2 + 2H+ + 2ē ⮀ 2H2O | +1,77 |
|  | HO2- + H2O + 2ē ⮀ 3OH- | +0,88 |
| S | S↓ + 2ē ⮀ S2- | -0,46 |
|  | S↓ + 2H+ + 2ē ⮀ H2S↑ | +0,14 |
|  | SO42- + 4H+ + 2ē ⮀ H2SO3 + H2O | +0,17 |
|  | SO42- + H2O+ 2ē ⮀ SO32- + 2OH- | -0,93 |
| Sn | Sn4+ + 2ē ⮀ Sn2+ | +0,15 |

**Таблиця 6. Константи нестійкості комплексних іонів у водяних розчинах при 25 оС**

|  |  |
| --- | --- |
| Схема дисоціаціїкомплексногоіона | Кнестійкості |
| [Ag(CN)2]-⮀ Ag+ + 2CN- | 1,4⋅10-20 |
| [Ag(NH3)2]+⮀ Ag+ + 2NH3 | 5,7⋅10-8 |
| [Ag(NO2)2]-⮀ Ag+ + 2NO2- | 1,3⋅10-3 |
| [Ag(S2O3)2]3-⮀ Ag+ + 2S2O32- | 2,5⋅10-14 |
| [Be(OH)4]2-⮀ Be2+ + 4OH- | 1,0⋅10-15 |
| [Co(NH3)6]2+⮀ Cu2+ + 6NH3 | 7,8⋅10-6 |
| [Cr(OH)4]-⮀ Cr3+ + 4OH- | 1,0⋅10-30 |
| [CuCl4]2-⮀ Cu2+ + 4Cl- | 6,3⋅10-6 |
| [Cu(CN)2]-⮀ Cu+ + 2CN- | 1,0⋅10-24 |
| [Cu(NH3)4]2+⮀ Cu2+ + 4NH3 | 2,1⋅10-13 |
| [FeCl3] ⮀ Fe3+ + 3Cl- | 7,4⋅10-2 |
| [Fe(CN)6]4-⮀ Fe2+ + 6CN- | 1,4⋅10-37 |
| [Fe(CN)6]3-⮀ Fe3+ + 6CN- | 1,5⋅10-44 |
| [FeF6]3-⮀ Fe3+ +6F- | 1,0⋅10-16 |
| [Fe(SCN)3] ⮀ Fe3+ + 3SCN- | 2,9⋅10-5 |
| [HgBr4]2-⮀ Hg2+ + 4Br- | 1,0⋅10-21 |
| [Hg(CN)4]2-⮀ Hg2+ + 4CN- | 4,0⋅10-42 |
| [HgI4]2-⮀ Hg2+ + 4I- | 1,4⋅10-30 |
| [Hg(SCN)4]2-⮀ Hg2+ + 4SCN- | 8,0⋅10-22 |
| [Ni(CN)4]2-⮀ Ni2+ + 4CN- | 4,0⋅10-31 |
| [Ni(NH3)4]2+⮀ Ni2+ + 4NH3 | 3,4⋅10-8 |
| [PdCl4]2-⮀ Pd2+ + 4Cl- | 3,2⋅10-16 |
| [PtCl4]2-⮀ Pt2+ + 4Cl- | 1,0⋅10-16 |
| [SnCl6]4-⮀ Sn2+ + 6Cl- | 5,1⋅10-11 |
| [Sn(OH)3]-⮀ Sn2+ + 3OH- | 4,0⋅10-26 |
| [Sn(OH)6]2-⮀ Sn4+ + 6OH- | 1,0⋅10-63 |
| [Zn(CN)4]2-⮀ Zn2+ + 4CN- | 2,4⋅10-20 |
| [Zn(NH3)4]2+⮀ Zn2+ + 4NH3 | 2,0⋅10-9 |
| [Zn(OH)4]2-⮀ Zn2+ + 4OH- | 2,0⋅10-18 |

**рекомендованА літературА**

1. 1. Загальна та неорганічна хімія / В. А. Копілевич та ін. Київ : Фенікс, 2003. 752 с.
2. Скопенко В. В., Зуб. В. Я. Практикум з координаційної хімії. Київ: КНУ, 2003. 300 с.
3. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия :учеб.для вузов. 4-е изд., испр. Москва: Академия, 2001. 743 с.
4. 4. Карнаухов О. І., Мельничук Д. О., Чеботько Е. О., Копілевич В. А. Загальна та біонеорганічна хімія : підручник для студентів сільськогосподарських спеціальностей вищ. аграрн. навч. закл. Вінниця : Нова книга, 2003. 544 с.
5. Кириченко В. І. Загальна хімія : навчальний посібник. Київ : Вища школа, 2005. 639с.
6. Михалічко Б. М. Курс загальної хімії. Теоретичні основи : навчальний посібник. Київ : Знання, 2009. 548 с.
7. Романова Н. В. Загальна та неорганічна хімія : підручник для студ. вищ. навч. закл. Київ : Перун, 2004. 480с.
8. Скопенко В. В., Цивадзе А. Ю., Савранский Л. И., Гарновский А. Д. Координационная химия : учеб.пособие. Москва : Академкнига, 2007. 487 с.
9. Чирва В. Я., Ярмолюк С. М., Толкачова Н. В., Земляков О. Є. Органічна хімія. Львів: ЛНУ, 2009. 996 с.
10. Калібабчук В. О., Грищенко Л. І., Галинська В. І. Медична хімія : підр. для вузів. Київ : Інтермед, 2006. 460 с.
11. Руденко Н. П. Комплексні сполуки : навч. посібник. Дніпро : НМетАУ, 2008. 36 с.
12. Алексєєв С. О. Хімія комплексних сполук : навчальний посібник. Київ: Київський університет, 2010. 159 с.
13. Lawrance G. A. Introduction to coordination chemistry. United Kingdom : John Wiley & Sons Ltd, 2010. 290 p.
14. Федущак Н. К., Бідниченко Ю. І., Крамаренко С. Ю. Аналітична хімія : підручник. Вінниця : Нова книга, 2012. 640 с.
15. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия, в 2-х книгах. Москва : Высшая школа, 2003. 559 с.
16. Базель Я. Р. Практичний курс аналітичної хімії : навч. посіб. Луцьк : Вежа, 2004. 260 с.
17. Манжос О. П., Ліцман Ю. В. Збірник індивідуальних завдань з медичної хімії. Суми : СумДУ, 2013. 66с.
18. Опейда Й., Швайка О. Глосарій термінів з хімії. Донецьк : Вебер, 2008. 758 с.
19. Журнали: «Makromolecules», «Питання хімії та хімічної технології», «Coordination Chemistry Reviews», «Химико-фармацевтический журнал», «Journal of Organometallic Chemistry», «Journal of Coordination Chemistry», «European Journal of Inorganic Chemistry», «Bulletin of Japan Society of Coordination Chemistry».

Навчально-методичне видання

(*українською мовою*)

**Карпенко** Юрій Вікторович

**Панасенко** Тамара Володимирівна

**Омельянчик** Людмила Олександрівна

**Бражко** Олександр Анатолійович

**КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ**

Лабораторний практикум для здобувачів ступеня вищої освіти бакалавра спеціальності «Хімія» освітньо-професійної програми «Хімія»

Рецензент *Н.П. Лашко*

Відповідальний за випуск *О.А. Бражко*

Коректор *В.І. Генчева*