Методическая инструкция для студентов

по теме «Лигандообменные равновесия в растворах комплексных соединений»

Цель занятия: усвоить основные положения координационной теории; понимать роль комплексных соединений в биохимических процессах, поведение их в водных растворах; прогнозировать направление лигандообменных процессов.

Исходный уровень: диссоциация сильных и слабых электролитов**,** обратимые и необратимые реакции в растворах электролитов, константа равновесия.

Содержание темы:

Основы координационной теории
Диссоциация комплексов в водных растворах
Устойчивость комплексных соединений, константа нестойкости
Лигандообменные равновесия

Контроль усвоения темы

1. Определите координационное число и степень окисления иона-комплексообразователя в этих соединениях:

1) $K_4[Fe(CN)_6]$
2) $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$
3) $K_2[PtCl_6]$
4) $Na_3[Co(NO_2)_6]$

2. В каком из растворов комплексных соединений $[Mg(Asn)_2]$ ($K_H=1,0*10^{-4}$) , $[Cu(Asn)_2]$ ($K_H=1,2*10^{-15}$) и $[Mn(Asn)_2]$ ($K_H=3*10^{-5}$) концентрация аспарагина наибольшая(молярные концентрации растворов равны)?
3. Какое из комплексных соединений $[Fe(Gly)_2]$, $[Zn(Gly)_2]$, $[Mg(Gly)_2]$ имеющие соответственно константы нестойкости $1,6*10^{-8}$;$1,1*10^{-10}$;$1*10^{-4}$, является наиболее устойчивым? Напишите диссоциацию этого комплекса и константу нестойкости.
4. Будут ли образовываться аммиакаты меди при добавлении аммиака к раствору $[Cu(Im)_4]^{2+}$ (Im-имидазол)?Константы нестойкости $[Cu(Im)_4]^{2+}$ и $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ равны соответственно $1,2*10^{-13}$ и $2,1*10^{-10}$.Написать выражение для константы нестойкости $[Cu(Im)_4]^{2+}$ и вторичную диссоциацию этого комплекса.

ЛИТЕРАТУРА, РЕКОМЕНДУЕМАЯ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

ОСНОВНАЯ

Жолнин, А. В. Общая химия [Электронный ресурс] : учебное пособие / Жолнин А.В. - Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2014. - . - ISBN ISBN 978-5-9704-2956-3.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ

.Электронные конспекты лекций/ К.Н. Семенов, О.Ю. Николаева и др. AcademicNT.

Методическая инструкция к лабораторной работе

Исследование устойчивости комплексных соединений.

Цель работы: исследовать на практике сравнительную прочность связей в комплексных ионах; сопоставить теоретические данные с результатами эксперимента; приобрести практические навыки выполнения лабораторных работ и составления отчета.

Опыт № 1. Экспериментальное исследование прочности связей между частицами вещества в комплексных ионах меди (II) и никеля (II).

Цель эксперимента: доказать практически возможность протекания реакций с участием комплексных ионов меди (II) и никеля (II).

Оборудование и реактивы: штатив с пробирками, растворы сульфата меди (II), нитрата никеля (II), концентрированный раствор аммиака, раствор соляной кислоты.

Теоретические предпосылки.

Известно, что катионы меди (II) и никеля (II) в водных растворах существуют в составе аквакомплексов, в которых лигандами выступают молекулы воды.

В растворах аммиак существует в форме гидратов, которые могут генерировать гидроксид-ионы, разрушающие аквакомплексы с образованием нерастворимых осно́вных солей. При добавлении избытка раствора аммиака его молекулы выступают в качестве лигандов, разрушающих осно́вные соли с образованием аммиакатов. При добавлении соляной кислоты катионы водорода, образованные в результате диссоциации кислоты, разрушают аммиакаты, образуя катионы аммония.

Напишите уравнения реакций в молекулярной, полной и сокращенной ионной формах. На основании анализа сокращенных ионных уравнений сделайте теоретический вывод о том, какие связи разрушаются и какие образуются в результате реакций, на основании этого вывода **сравните прочность связей** между частицами.

Методика опыта № 1.

1) В пробирку поместите 1 мл раствора сульфата меди (II). По каплям добавляйте концентрированный раствор аммиака до образования осадка. Затем добавляйте избыток раствора аммиака до растворения осадка. К полученному раствору добавляйте по каплям раствор соляной кислоты до изменения цвета раствора.

2) В пробирку поместите 1 мл раствора нитрата никеля (II). По каплям добавляйте концентрированный раствор аммиака до образования осадка. Затем добавляйте избыток раствора аммиака до растворения осадка. К полученному раствору добавляйте по каплям раствор соляной кислоты до изменения цвета раствора.

Регистрация наблюдений опыта № 1. В таблице укажите визуально наблюдаемые изменения.

Добавляемый раствор / Исходный раствор (указать цвет)	Концентрированный раствор аммиака (указать цвет)	Избыток раствора аммиака	Раствор соляной кислоты (указать цвет)
1. Раствор сульфата меди (II)	наблюдения	наблюдения	наблюдения
2. Раствор нитрата никеля (II)	наблюдения	наблюдения	наблюдения

На основании наблюдений сделайте **практический вывод** о прочности связей между частицами в реагентах и продуктах реакции в сравнительном плане, т.е. подтвердите **теоретические** выводы.

<u>Опыт № 2. Образование комплексов железа (II) и (III).</u>

Цель эксперимента: экспериментально доказать устойчивость циано-комплексов железа (II) и (III).

Оборудование и реактивы: штатив с пробирками, растворы хлорида железа (III), гексацианоферрата (III) калия, гексацианоферрата (II) калия.

Теоретические предпосылки.

Известно, что катионы железа (II) и (III) и являются активными копмлексообразователями. В водных растворах катионы железа связывают молекулы воды, образуя малоустойчивые аквакомплексы. Устойчивость комплексов с другими лигандами - цианокомплексов железа очень велика, поэтому их легко получить, действуя на растворы солей железа цианидом калия или синильной кислотой.

Совместно катионы железа (III) и (II) образуют устойчивое ярко окрашенное малорастворимое комплексное соединение, называемое «берлинская лазурь» или «турнбулева синь» (кроме этих известных названий, существует множество других, связанных с местом промышленного синтеза: прусский синий, парижская лазурь, прусская лазурь, гамбургская синь). Поэтому реакция гидратированных катионов железа (II) с «красной кровяной солью» - гексацианоферратом (III) калия, а гидратированных катионов железа (III) с «желтой кровяной солью» - гексацианоферратом (II) калия – очень чувствительные качественные реакции на катионы железа.

Установлено, что «берлинская лазурь» имеет структуру двуядерного комплекса гексацианоферрата (II) (III) калия – $K[Fe^{+2}Fe^{+3}(CN)_6]$. Причем цианид-анионы являются

бидентатными лигандами, связанными одновременно с двумя атомами железа в разных степенях окисления: атом углерода образует связь с атомом железа в степени окисления +2, атом азота – с атомом железа в степени окисления +3: Если **оба** катиона железа уже **связаны** с лигандами **в устойчивые комплексные ионы**, реакция образования «берлинской лазури» не протекает.

Напишите уравнения возможных реакций в молекулярной и ионной формах. Рассчитайте константу совмещенного равновесия. Сделайте теоретический вывод об устойчивости исходных комплексных ионов и продуктов реакции.

$K_{нестойкости} K_4[Fe(CN)_6] = 1 \cdot 10^{-24}$

$K_{нестойкости} K_3[Fe(CN)_6] = 1 \cdot 10^{-31}$

$K_{нестойкости} K[Fe^{+2}Fe^{+3}(CN)_6] = 4 \cdot 10^{-36}$

Методика опыта №2

В одну пробирку налить 1 мл раствора гексацианоферрата (III) калия, в другую 1 мл раствора хлорида железа (III). В обе пробирки добавить 2 капли гексацианоферрата (II) калия.

Регистрация наблюдений опыта №2

Добавляемый раствор / Исходный раствор (указать цвет)	Раствор гексацианоферрата (II) калия. (указать цвет)
1. Раствор гексацианоферрата (III) калия	наблюдения
2. Раствор хлорида железа (III)	наблюдения

На основании наблюдений сделайте **практический** вывод об устойчивости комплексных частиц в каждом случае, т.е. подтвердите **теоретические** выводы.

Контрольные вопросы.

1. Назвать комплексные соединения: $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, $[Pt(NH_3)_2Br_2]$, $K_3[Cr(CNS)_6]$, $[Ag((NH_3)_2]Cl$, $[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$ $[Ni(CN)_4](NO_3)_2$

2. Написать уравнение диссоциации координационного соединения $Na[Ag(CN)_2]$, выражение константы нестойкости.

3. Написать уравнения возможной реакции:

$[Cu(Asp)_2] + Mg^{2+} \rightarrow$

$[Mg(Asp)_2] + Cu^{2+} \rightarrow$

Кн $[Cu(Asp)_2]=10^{-15}$; Кн $[Mg(Asp)_2]=10^{-4}$.

4. Объясните, в каком из эквимолярных растворов координационных соединений концентрация комплексообразователя максимальна: $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$, Кн=$9{,}1\cdot10^{-8}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$, Кн=$1{,}0\cdot10^{-31}$

5. Объясните, в каком из эквимолярных растворов координационных соединений больше концентрация а) ионов кадмия; б) цианид-ионов.

$K_{нестойкости}K_2[Cd(CN)_4]= 1{,}4\cdot10^{-17}$

$K_{нестойкости}Cd[Co(CN)_4]= 7{,}8\cdot10^{-6}$