

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ УКРАИНЫ
ЗАПОРОЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
К ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ И ВЫПОЛНЕНИЮ
ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ
ПО МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ
ДЛЯ СТУДЕНТОВ МЕДИЦИНСКОГО ФАКУЛЬТЕТА

Тема: Комплексные соединения

Запорожье 2015 г.

Рецензенты:

зав кафедрой органической химии д. фарм. н., *Коваленко С.И.*
проф. кафедры биологической химии д. фарм. н., *Романенко Н.И.*

Методическое пособие подготовили сотрудники кафедры физической и коллоидной химии Запорожского государственного медицинского университета:

- д. фарм. н., *Каплаушенко А.Г.*;
- доц. *Похмёлкина С.А.*;
- доц. *Чернега Г.В.*;
- доц. *Пряхин О.Р.*;
- ст. пр. *Авраменко А.И.*;
- асс. *Юрченко И.А.*;
- ст. лаб. *Щербак М.А.*

Методические указания к практическим занятиям и выполнению лабораторных работ по медицинской химии для студентов медицинского факультета. Тема: Комплексные соединения / А. Г. Каплаушенко [и др.]. – Запорожье : [ЗГМУ], 2015. – 27 с.

Рассмотрено и утверждено на заседании цикловой методической комиссии химических дисциплин Запорожского государственного медицинского университета (протокол №__ от _____ 2015года)

Предисловие

Большинство металлов, входящих в состав живого организма, необходимых для его жизнедеятельности находятся в виде комплексных соединений. С процессами комплексообразования главным образом и связаны биологические функции микроэлементов из группы d-элементов.

Так, активность металлоферментов можно объяснить содержанием в их структуре ионов металлов- комплексообразователей, связанных различными биолигандами. Благодаря этому комплексные соединения выполняют функции обмена и блокирования функциональных групп, участие в процессах окисления – восстановления, накопления и транспорте энергии и веществ.

Комплексные соединения широко используют в химическом анализе для количественного и качественного определения ионов металлов в растворе.

В медицинской практике комплексные соединения используют для лечения артритов, злокачественных образований, выведения солей тяжелых металлов из организма.

В настоящее время созданы новые лекарственные препараты из группы хелатных комплексов, которые применяются для растворения камней в почках, мочеточниках и др.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Цель занятия (общая): Обобщить знания о строении, номенклатуре и свойствах координационных соединений, их применении в медицинской практике, ознакомиться с биолигандами, изучить их биологическую роль, а также применение основных положений координационных соединений к живым организмам.

Целевые задачи:

- усвоить основные положения теории Вернера;
- изучить общую характеристику комплексных соединений;
- освоить основные химические свойства;
- изучить общую характеристику d-элементов и их основные химические свойства;
- изучить биологическую роль и применение важнейших комплексных соединений d-элементов;
- научиться выполнять характерные аналитические реакции на ионы элементов I-VII групп (d);
- освоить метод комплексометрического титрования;
- научиться давать оценку достоверности полученных результатов;
- усвоить тестовый материал по теме занятия.

Студент должен знать:

- периодический закон Д.И. Менделеева;
- строение атома, типы химической связи и иметь понятие о валентности;
- строение электронных оболочек d-элементов, характерные реакции на ионы d-элементов;
- теорию строения комплексных соединений;
- основные понятия (валентность, координационное число);
- классификации комплексных соединений;

- диссоциацию комплексных соединений их константы устойчивости и нестойкости;

- использование комплексных соединений в медицине и фармации.

Студент должен уметь:

- правильно использовать весы и химическую посуду;

- пользоваться измерительной посудой и бюреточной установкой;

- определять количественное содержание ионов металла в растворе и проводить соответствующие расчеты;

- проводить качественные реакции с использованием комплексных соединений.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ ПО ТЕМЕ ЗАНЯТИЯ

Свойства комплексных соединений определяют возможность их применения в медицине и фармации. Ряду комплексных соединений присуща биологическая активность (ион Co^{2+} является комплексообразователем в молекуле витамина B_{12} , соединениям платиновых элементов цис- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ - свойственна противоопухолевое действие). В настоящее время получены новые лекарственные препараты из группы комплексов, используемых для растворения камней в почках, мочевом пузыре.

Координационная теория А. Вернера. Состав комплексных соединений.

Впервые строение и свойства координационных соединений А. Вернер описал в *координационной теории* (1893 г.), которая базировалась на положениях теории пространственного строения вещества и теории электролитической диссоциации.

Основные положения теории следующие:

1. Большинство элементов проявляют два типа валентности:

- Главную валентность: за счет этой валентности образуются соединения первого порядка, например: HCl , H_2O , SO_2 , SO_3 , H_2SO_4 и т.д.

- Побочную валентность: насыщение побочной валентности лежит в основе образования соединений высшего порядка, например: NH_4Br , $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$. Такие соединения называются комплексными соединениями.

2. Каждый элемент (особенно d-элементы) стремится насытить как главную, так и побочную валентности.

3. Комплексные соединения имеют центрическое строение, т.е. все группы, которые входят в их состав, определенным образом распределены вокруг атома (иона)-комплексообразователя (центрального атома).

Согласно этой теории, комплексные соединения - это соединения высшего порядка, которые образуются при взаимодействии соединений первого порядка (CO , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NO).

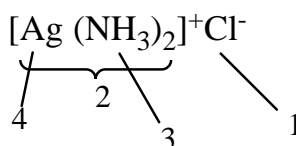
Строение комплексных соединений

Комплексные соединения - это соединения, образованные в результате присоединения нескольких ионов или молекул к одному или нескольким ионам или молекулам с помощью донорно-акцепторной связи.

Молекула комплексного соединения состоит из *центрального атома* (иона-комплексообразователя, который занимает центральное место) и ионов или молекул, непосредственно связанных с комплексообразователем - *лигандов*.

Схема строения комплексных соединений с комплексным ионом

Внутренняя координационная сфера-комплекс, комплексный катион



1 – внешняя координационная сфера (хлорид-ион)

2 - внутренняя координационная сфера

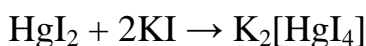
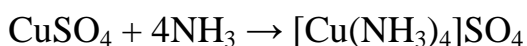
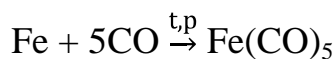
3 - лиганды (молекулы NH_3 - монодентатные)

4 - комплексообразователь, центральный атом ($\text{КЧ} = 2$)

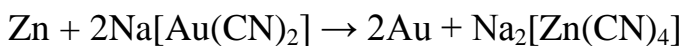
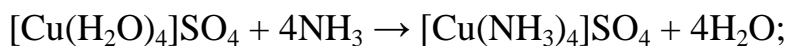
Способы получения комплексных соединений

Комплексные соединения образуются с помощью обычных химических реакций.

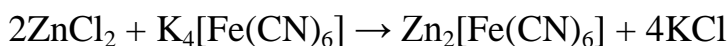
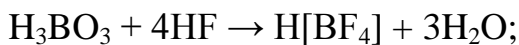
1. Реакция присоединения:



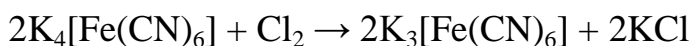
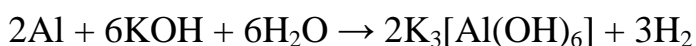
2. Реакция замещения:



3. Реакция обмена:



4. Окислительно-восстановительные реакции:



Классификация комплексных соединений

В настоящее время существует несколько классификаций комплексных соединений.

1. Классификация по природе лигандов

Ацидокомплексы (от лат. *acidum* - кислота) – лигандами являются остатки кислот: CN^- , Cl^- , Br^- , I^- , например $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, остатки многих

органических кислот: оксалат-ион $C_2O_4^{2-}$, остатки аминополикарбоновых кислот и т.д.;

Аммиакаты - лигандами являются молекулы аммиака NH_3 , например $[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$, $[Ag(NH_3)_2]Cl$;

Аквакомплексы, как лиганды выступают молекулы воды: $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $[Cu(H_2O)_4](NO_3)_2$;

Гидроксокомплексы: лиганды - гидроксид-ионы: $K_3[Co(OH)_6]$;
Карбонилы металлов: лиганды - молекулы CO : $[Ni(CO)_4]$, $[Cr(CO)_6]$.

В состав внутренней сферы могут входить одновременно остатки кислот и нейтральные группы, например: $[Cr(NH_3)_4Cl_2]Cl$. Такие комплексы называются *смешанными*.

Номенклатура комплексных соединений

Названия комплексных соединений составляются по следующему принципу:

Во всех соединениях сначала называют катион в именительном падеже, а затем анион. При названии комплексного иона перечисляют лиганды, указывая их число греческими приставками-числительными, называют центральный атом, указывая в скобках римскими цифрами его степень окисления.

Например:

$[Ag(NH_3)_2]Cl$ диаминсеребра (I) хлорид;

$[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ тетраминмеди (II) гидроксид;

$[Al(H_2O)_5OH]Cl_2$ гидроксопентаакваалюминий (III) хлорид;

$[Pt(H_2O)_3OH]NO_3$ гидроксотриакваплатина (II) нитрат;

$[Co(NH_3)_4CO_3]Cl$ карбонатотетраминкобальт (III) хлорид;

$[Al(H_2O)_6]Cl_3$ гексаакваалюминий (III) хлорид.

Греческие приставки-числительные: название комплексного соединения состоит из греческих числительных, которым обозначается число лигандов

(моно-, ди-, три-, тетра-, пента- и т.д.) и названия лигандов. Анионным лигандом предоставляют окончание-о.

Нейтральные лиганды называют так же, как и соответствующие молекулы.

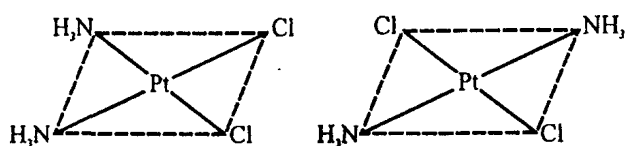
Изомерия комплексных соединений

Изомерия - это явление, когда вещества имеют одинаковый качественный и количественный состав, но обладают разным строением, а, значит, и различными свойствами.

Различают геометрическую, гидратную, ионизационную, координационную и др. виды изомерии комплексных соединений.

Геометрическая (пространственная) изомерия характерна для комплексных соединений с различными (неоднородными) лигандами. В геометрических изомерах наблюдается различное размещение неоднородных лигандов в комплексе, который имеет квадратно-плоскостное или октаэдрическое строение.

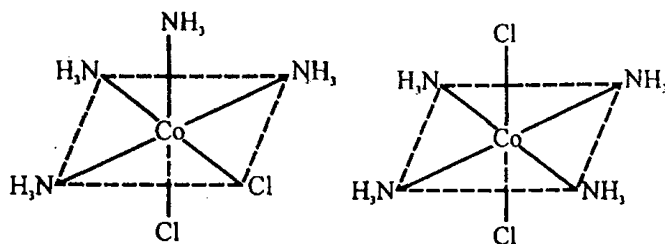
Например, для комплекса состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, имеющая плоскоквадратное строение, существует два геометрические изомеры (цис- и транс-изомеры), что и объясняет различие их свойств (различную окраску, дипольный момент, реакционную способность):



цис-изомер транс-изомер

цис- (cis) обозначает по одну сторону, рядом; а *транс-* (trans) – по разные стороны.

Для комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ октаэдрическое строение геометрические изомеры схематично можно показать:



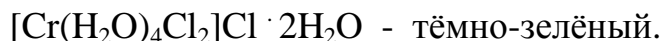
цис-изомер транс-изомер

Изомерами гидратными называются вещества, имеющие одинаковый состав, но связи катиона металла, которые различаются по характеру, с молекулами воды. Например, кристаллогидрата $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ соответствует четыре изомера:

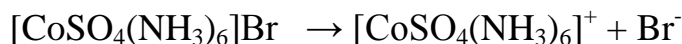
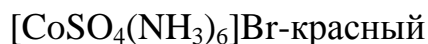
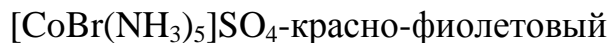


Все изомеры имеют различную окраску.

Так:



Ионизационными изомерами называются вещества, имеющие одинаковый состав, но диссоциируемые в водном растворе на различные ионы. Эти изомеры также отличаются окраской:



Координационная изомерия выражается в различной координации двух типов лиганд отношении двух различных комплексообразователей. Суть этого вида изомерии можно показать на следующих примерах:



То есть данный вид изомерии возможен для соединений, состоящих из двух или большего числа комплексов, причем комплексообразователь обмениваются своими лигандами.

Свойства комплексных соединений

Комплексные соединения участвуют в различных химических реакциях: замещения, обмена, изомеризации, в окислительно-восстановительных процессах.

1. Устойчивость комплексных соединений в растворах

Нейтральные комплексы (комплексные соединения, не имеющие внешней координационной сферы) - неэлектролиты, т.е. не диссоциируют в водных растворах на ионы.

Комплексные соединения с комплексным ионом (катионом или анионом) диссоциируют в водных растворах на внутреннюю и внешнюю сферы. Такая диссоциация комплексных соединений называется первичной, она происходит практически полностью. Есть комплексные соединения, имеющие внешнюю координационную сферу, которые диссоциируют в водных растворах как сильные электролиты.

В свою очередь комплексный ион также способен к диссоциации как электролит, но слабой или средней силы, то есть распадается обратнo(*вторичная диссоциация*).

Вторичная диссоциация происходит ступенчато. Число ступеней зависит от числа лигандов в комплексе. Каждая степень диссоциации комплексного иона характеризуется константой равновесия, называемой ступенчатой константой диссоциации комплексного иона, или ступенчатой константой нестойкости.

В литературе чаще используют величину, обратную константе диссоциации (неустойчивости) комплекса, которую называют константой

образования комплекса, или константой устойчивости, и обозначают β или $K_{ст}$:

$$K_{ст} = \beta = \frac{1}{K_{нест}}$$

Комплексообразование в биологических системах

Комплексообразование в биологических системах приводит к выполнению ряда физиологических функций. Например, гемоглобин является сложным белком, молекула которого содержит четыре полипептидных цепи, связанные с простетической группой - *гемом*. Гем - это порфириновый комплекс феррум (II).

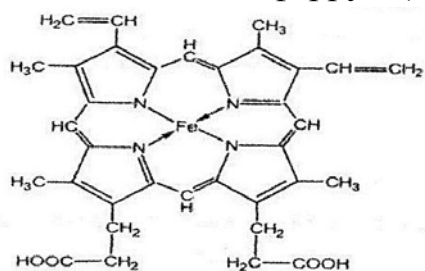


Рис 4 Порфириновый комплекс Fe^{2+} (гем).

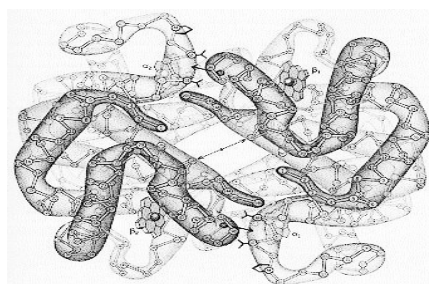


Рис. 5 Строение гемоглобина.

Особенности строения гемоглобина обуславливают важную функцию - способность связывать кислород и переносить его от легких к тканям. Структуру, подобную гемоглобина, имеет другой феррум содержащий белок - *миоглобин*. В виде оксимиоглобина он является резервуаром кислорода в мышцах, высвобождая его при мышечной активности.

Зеленый пигмент растений - хлорофилл - также является порфириновым комплексом, но в качестве комплексообразователя в нем выступает ион Mg^{2+} .

В медицинской практике в качестве антианемического средства применяют витамин B_{12} (*цианокобаламин*), комплексообразователем в молекуле которого является Co^{2+} .

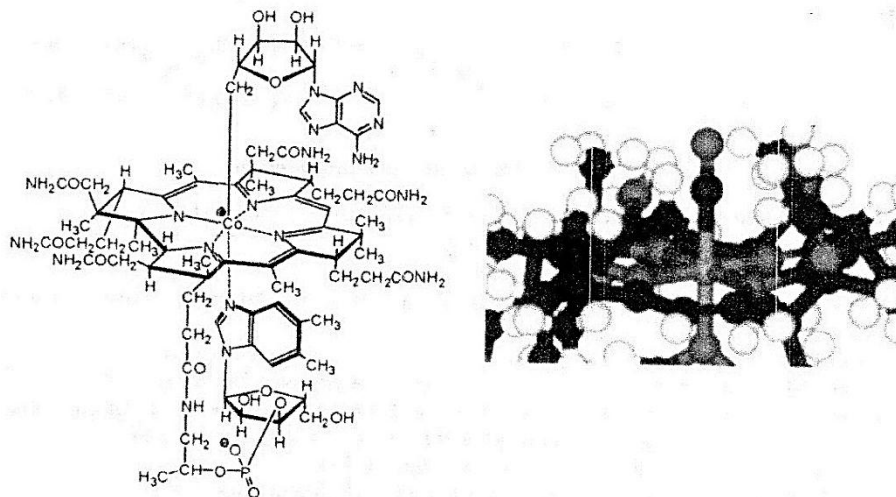
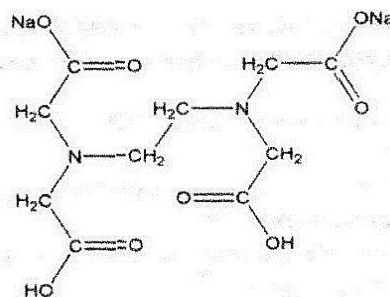
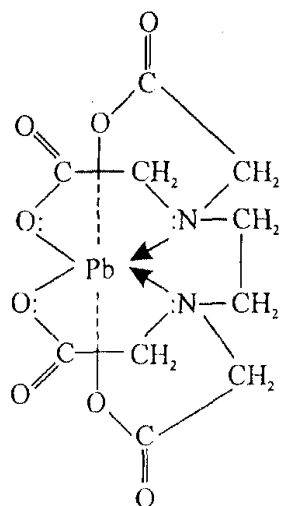


Рис.б. витамин B_{12}

При отравлениях тяжелыми и редкоземельными металлами для лечения используют *комплексоны* - органические соединения, производные аминополикарбоновых кислот. Широкое применение нашел *трилон-Б* (ЭДТА, динатрийетилендиаминтетраацетат).



Препараты на основе эдетат натрия (трилон Б) применяют и при отравлении солями тяжелых металлов для связывания и выведения их из организма. Механизм действия таких препаратов основан на способности эдетат натрия образовывать хелатные комплексы с металлами. Например, с ионами свинец Pb^{2+} комплекс, образующийся имеет следующее строение:



Понятие о металло-лигандном гомеостазе. В живых системах непрерывно происходит образование и разрушение биоконплексов, состоящие из катионов различных биометаллов и биолигандов - аминокислот, пептидов, порфиринов и т.п. Постоянный обмен веществ с окружающей средой дает возможность организму поддерживать на определенном уровне концентрации веществ, участвующих в равновесных процессах комплексообразования, обеспечивая состояние так называемого *металло-лигандного гомеостаза*.

Для каждого биометалла характерна совокупность равновесных процессов металл-биолиганд, что определяется устойчивостью образованных комплексов и концентрацией во внутренней среде в виде ионов этого металла, так и биолигандов.

Наиболее детально изученной является металло-лигандное равновесие катионов феррума (II), (III), находящихся в связанном состоянии (в составе таких биоконплексов, как миоглобин, гемоглобин, цитохромы, ферритин, трансферы, феридоксин), а также металлоферментов, в частности каталазы и пероксидазы. Каждая из этих биологически активных веществ выполняет в организме специфическую функцию. Следовательно, условием нормального функционирования многих биоконплексов железа есть определенная концентрация этих ионов в крови. Нарушение суммарного равновесия приводит к патологическим явлениям - сидерозу (феррумизбыточное состояние) или анемии (феррумдефицитное состояние).

Таким образом, комплексоны широко применяют в медицинской практике для лечения металлизбыточных или металлодефицитных состояний, связанных с нарушением обмена биометаллов в организме.

Научный поиск, внедрение в медицинскую практику и применение лекарственных средств, действие которых основано на образовании хелатов между ионами металлов и комплексоны, называют *хелатотерапией*.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

1. Координационная теория А. Вернера. Определение комплексных соединений, привести примеры.
2. Строение координационных соединений. Дентатность.
3. Классификация и номенклатура комплексных соединений.
4. На конкретных примерах объяснить виды изомерии комплексных соединений (геометрическую, оптическую, сольватных, ионизационную, координационную).
5. Относительная устойчивость комплексов. Константа нестойкости.
6. Комплексонометрический титрования. Комплексоны.
7. Биологическая роль комплексных соединений. Применение в медицине и фармации.
8. Комплексообразование в биологических системах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цель работы

Изучить комплексные соединения. Провести характерные качественные реакции на ионы d-элементов I-VII B-групп. Провести комплексонометрическое определение кальция в его соли.

Реактивы

Дистиллированная вода, соль кальция $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, аммиачная буферная смесь, трилон Б, индикатор эриохром черный.

Оборудование

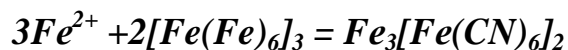
Аналитические весы, разновес на 500 мг, бюретка, мерные колбы на 100 и 50 мл, мерный цилиндр на 50 мл и 100 мл, пипетка на 10 мл.

(Внимание!!!) Перед началом выполнения студент обязан внимательно ознакомиться с методикой эксперимента и подробно рассказать преподавателю усвоенный материал и порядок выполнения опытов. Только получив разрешение преподавателя студент может приступить к работе).

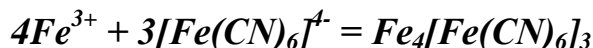
Порядок выполнения эксперимента

Опыт 1. Аналитические реакции ионов железа.

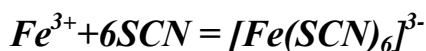
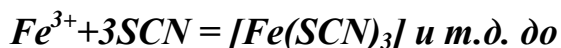
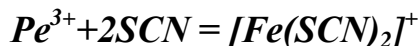
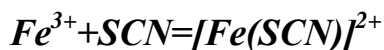
Гексациано (Ш) феррат калия образует с Fe^{2+} синий осадок “турнбулевой сини”



Гексациано (II) феррат калия образует с ионами Fe^{2+} темно-синий осадок "берлинской лазури"

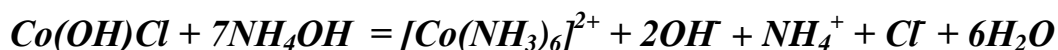
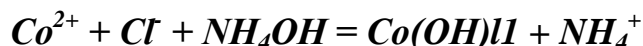


Роданид аммония образует с Fe^{3+} комплексные соединения различного состава кроваво-красного цвета



Опыт 2. Аналитические реакции на ион Co^{2+} .

Гидроксид аммония образует с ионами Co^{2+} синий осадок основной соли, которая в избытке реактива растворяется с образованием комплексного соединения аммиаката кобальта грязно-желтого цвета



Опыт 3. Аналитические реакции на ион Ni^{2+} .

Гидроксид аммония образует с ионами никеля комплексное соединение аммиакат никеля синего цвета



Опыт 4. Аналитические реакции на ион Cu^{2+} .

В избытке гидроксида аммония образуется комплексное соединение аммиакат меди ярко-синего цвета



Опыт 5. Аналитическая реакция иона Hg_2^{2+}

Соляная кислота образует с ионами $[\text{H}_2]^{2+}$ осадок белого цвета (каломель)



При действии на Hg_2Cl_2 раствором гидроксида аммония образуется хлорид меркураммония белого цвета и металлическая ртуть черного цвета



Аналитическая реакция ионов Hg^{2+} .

Гидроксид аммония образует с ионами Hg^{2+} белый осадок комплексной соли хлорида меркураммония



Опыт 6. Определение кальция.

Примером комплексонометрического определения может служить определение кальция в его соли. Навеску соли кальция $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, взятую на аналитических весах (500 мг), количественно переносят в мерную юолбу на 100 мл, растворяют в дистиллированной воде, перемешивают, доводят до метки. В коническую колбу переносят пипеткой 10 мл полученного раствора, разбавляют водой до 80 мл, добавляют 5 мг аммиачной буферной смеси и 5 капель индикатора. Полученную смесь титруют раствором трилона Б до перехода вино-красной окраски в синюю, если в качестве индикатора был взят эриохром черный. Перед концом титрования раствор трилона В надо прибавлять осторожно, по одной капле. В конце титрования красноватый оттенок должен совершенно исчезнуть. Раствор станет синим с зеленым оттенком. Первую порцию оттитрованного раствора оставить в качестве свидетеля. Массу кальция в оттитрованном растворе вычисляют по формуле:

$$m = T_{\text{титр/Ca}} \cdot V_{\text{титр}}$$

Процентное содержание кальция вычисляют по формуле:

$$Ca(\%) = \frac{m \cdot 10 \cdot 100}{Q}, \text{ где}$$

m - масса кальция в оттитрованном растворе, г;

Q - масса навески $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, г.

ТЕСТОВЫЙ САМОКОНТРОЛЬ

Как иначе называются комплексные соединения?

- A. координационными соединениями;
- B. смешанными солями;
- C. двойными солями;
- D. комплексонами;
- E. халатами.

Каким основным параметром характеризуются лиганды?

- A. дентатностью;
- B. координационным числом;
- C. координационной емкостью
- D. бидентатностью;
- E. способностью к образованию хелатов.

Укажите ряд, в котором приведены только бидентатнолиганды

- A. $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$, SO_3^{2-} , $C_2O_4^{2-}$;
- B. F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻;
- C. SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} ;
- D. H₂O, CO, NO;
- E. NH₃, H₂O, SO_3^{2-} .

Наибольшая способность к комплексообразованию характерна для

- A. переходных металлов, d-элементов;
- B. щелочных металлов, s-элементов;
- C. Неметаллов;
- D. щелочноземельных металлов, s-элементов;
- E. металлов, p-элементов;

Укажите формулу комплексного соединения с суммарным составом $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$, если $KЧ(\text{Pt}^{4+}) = 6$?

- A. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$;
- B. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$;
- C. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$;
- D. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]\text{Cl}$;
- E. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$.

Среди приведенных комплексных ионов комплексным анионом являются:

- A. $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^x$;
- B. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Br}]^x$;
- C. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^x$;
- D. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Br}_2]^x$;
- E. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^x$.

Чему равна степень окисления комплексообразователя в комплексных ионах: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}_2]^+$?

- A. +2, +3;
- B. +3, +3;
- C. +3, +2;
- D. +2, +2;
- E. 0, +3.

Степень окисления центрального атома в комплексных соединениях

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ и $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$ равна:

- A. +2, +4;
- B. +2, +2;
- C. +1, +4;
- D. 0, +4;
- E. +2, 0.

Угидроксикомплексов $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ степень окисления и КЧ центрального атома соответственно равны:

- A. +3, 6;
- B. -3, 6;
- C. +3, 3;
- D. +2, 6;
- E. +2, 4.

Чему равны заряд и КЧ комплексообразователя в соединении $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_2]\text{Cl}$?

- A. +3, 6;
- B. +2, 6;
- C. +3, 4;
- D. +6, 6;
- E. +2, 4.

Укажите степень окисления и КЧ центрального атома в соединении $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4]$

- A. +2, 4;
- B. +2, 3;
- C. +3, 4;
- D. +4, 3;

Е. +4, 4.

Раствор какого из приведенных комплексных соединений практически не проводит электрический ток?

- A. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]$;
- B. $\text{K}_2[\text{Co}(\text{CN})_4]$;
- C. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$;
- D. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_2]\text{Cl}$;
- E. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SCN})]\text{Cl}_2$.

Какое из уравнений выражает процесс первичной диссоциации комплексной соли?

- A. $\text{K}_2[\text{Co}(\text{CN})_4] \rightarrow 2\text{K}^+ + [\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$;
- B. $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{CN})_3]^- + \text{CN}^-$;
- C. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_3]^{2+} + \text{NH}_3$;
- D. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_2]^{2+} + \text{NH}_3$;
- E. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)]^{2+} + \text{NH}_3$.

Реакция взаимодействия аммиака с платиной (IV) с раствором AgNO_3 описывается уравнением: $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3 + 2\text{Ag}^+ \rightarrow 2\text{AgCl} \downarrow + [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}$.

Какая координационная формула соответствует начальной комплексной соли?

- A. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$;
- B. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$;
- C. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$;
- D. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$;
- E. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$.

Укажите формулу нитрата диакватетраминикеля(II)?

- A. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$;
- B. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_2)_2$;
- C. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$;
- D. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_2$;
- E. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$;

Какой из комплексных ионов наиболее устойчив в растворе?

- A. $[\text{HgI}_4]^{2-}$;
- B. $[\text{HgBr}_4]^{2-}$;
- C. $[\text{HgCl}_4]^{2-}$;
- D. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$;
- E. $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Среди указанных пар комплексных соединений ионизационными изомерами являются:

- A. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$;
- B. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
- C. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$;
- D. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ и $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$;
- E. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ и $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$.

В хелатном комплексе, который входит в состав гемоглобина крови комплексообразователем выступает ион:

- A. Fe^{2+} ;
- B. Fe^{3+} ;
- C. Mg^{2+} ;
- D. Zn^{2+} ;
- E. Co^{3+} .

Комплексоны - это полидентатные лиганды, являющиеся производными:

- А. полиаминополикарбоновых кислот;
- В. высших жирных кислот;
- С. ненасыщенных органических кислот;
- Д. остатков минеральных кислот;
- Е. фенолокислот.

Укажите, какое соединение образуется при действии избытка щелочи (гидроксида калия) на гидроксид алюминия. Составьте уравнение реакции ее получения.

- А. гексагидроксоалюминат (III) калия;
- В. пентагидроксоалюминат (III) калия;
- С. алюминат калия;
- Д. гексагидроксоалюминат (III) натрия;
- Е. алюминат натрия.

ЗАДАЧИ

1) В комплексных ионах $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^-$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{3+}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$, определить ион-комплексообразователь, лиганды, координационное число и степень окисления центрального атома.

2) Записать в виде комплексных соединений кобальта эмпирические формулы состава: $\text{CoCl}_3 \times 3\text{NH}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$, $3\text{NaNO}_2 \times \text{Co}(\text{NO}_2)_3$, $2\text{KNO}_2 \times \text{NH}_3 \times \text{Co}(\text{NO}_2)_3$, $\text{KCN} \times \text{Co}(\text{CN})_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$. Координационное число кобальта (III) равно шести. Составить уравнение диссоциации этих соединений.

3) Определить степень окисления комплексного иона в соединениях: $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, $[\text{Pb}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$, $\text{H}_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$.

4) Написать выражение констант нестойкости для комплексных соединений: $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$, $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, $\text{H}_2[\text{CoCl}_4]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$, $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$.

5) При действии нитрата на раствор комплексной соли $\text{CoCl}_3 \times 6\text{NH}_3$ осаждаются все хлорид-ионы, а при действии на раствор $\text{CoCl}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ только $\frac{2}{3}$ хлорид-ионы. Написать координационные формулы обеих солей, уравнения их диссоциации и выражение констант нестойкости комплексных ионов.

6) Составить формулы комплексных соединений: дитиосульфатоаргентат (I) натрия, нитрит тиоцианатопентааминкобальт (II), дигидроксотетрахлороплатинат (IV) калия, хлорид гексааквахром (III), триоксалатоманганат (III) калия, бромид трибромоаминпаладий (IV), бромопентанитроферат (III) калия.

7) Вычислить концентрацию ионов Ag^+ в 0,01 М растворах $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ и $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ (значение $K_{\text{нест}}$ соответственно равны $5,8 \times 10^{-8}$ та $1,4 \times 10^{-20}$).

8) Вычислить концентрацию ионов Hg^{2+} в 0,01 М растворе $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CN})_4]$, содержащий в избытке 1 моль NaCN ($K_{\text{нест}} = 4 \times 10^{-41}$).

ЭТАЛОНЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример №1.

В комплексном ионе $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ определить ион-комплексообразователь, лиганды, координационное число и степень окисления центрального атома.

Решение.

Комплексообразователем в комплексном ионе является Cu^{2+} , лигандами – NH_3 . Поскольку лиганды монодентатны, каждая образует по одной связи с центральным атомом, то координационное число равно 4. Степень окисления центрального атома определяем, исходя из того, что лиганды электронейтральные (в данном случае), то есть общий заряд

молекулы аммиака равен нулю, а отсюда степень окисления центрального атома равна +2.

Пример №2.

Записать в виде комплексного соединения железа эмпирическую формулу состава $3\text{KCN} \times \text{Fe}(\text{CN})_3$. Координационное число железа (III) равно шести. Назвать соединение.

Решение.

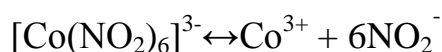
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - гексацианоферрат (III) калия.

Пример №3.

Написать выражение константы нестойкости для соединения $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ -

Решение.

Вторичной диссоциации соответствует уравнение:



Константа нестойкости описывает вторичную диссоциацию и имеет выражение:

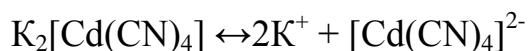
$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Co}^{3+}][\text{NO}_2^-]^6}{[[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}]}$$

Пример №4.

Вычислить концентрацию ионов Cd^{2+} в 1 л 0,01 М раствора $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, содержащий в избытке 1 моль калий цианида ($K_{\text{нест}} = 1,4 \times 10^{-9}$).

Решение.

Как сильный электролит $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ диссоциирует по первой ступени полностью:



Поэтому концентрация ионов $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ в растворе равна концентрации самой соли (0,01 моль). Вторичная диссоциация характеризуется константой нестойкости и протекает очень незначительно, поэтому концентрацию ионов

CN⁻ в растворе можно принять равной концентрации цианид-ионов, обусловленной присутствием в растворе соли KCN, т.е. 1 моль. Тогда:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{CN}^{-}]^{-}}{[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}}$$

$$1,4 \times 10^{-19} = \frac{[\text{Cd}^{2+}] \times 1^4}{0,01}$$

откуда $[\text{Cd}^{2+}] = 1,4 \times 10^{-21}$ моль/л.

Ответ: концентрация ионов Cd^{2+} равна $1,4 \times 10^{-21}$ моль/л.

Пример №5.

При действии нитрата на раствор комплексной соли $\text{PtCl}_3 \times 3\text{NH}_3$ осаждается 1/4 хлорид-ионов. Написать координационную формулу комплексной соли.

Решение.

Поскольку AgNO_3 может осаждать только хлорид-ионы внешней сферы, то во внешнюю сферу входит только 1/4 хлорид-ионов. Комплексное соединение имеет формулу $-\text{[Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3\text{]Cl}$.

Рекомендуемая литература

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия М Высшая школа, 2002.
2. Біонеорганічна, фізична, колоїдна і біоорганічна хімія. Вибрані лекції, навч посібник /Л.О. Гоцуляк, О.О. Мардашко, С.Г. Єригова - Одеса: Одес. держмедун-т, 1999.
3. Глинка Н.Л.Общая химия -М.: Интеграл-Пресс, 2000.
4. Григор'єва В.В. Самійленко В.М., Сич А.М.Загальна хімія К.: Вища школа, 1991.
5. Ершов Ю.А., Попков В.А., Берлянд А.Си др. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов М.: Высшая школа, 1993.
6. КалібабчукВ.О., Грищенко Л.І., ГалинськаВ.І. Медична хімія. -К.: Інтермед, 2006
7. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. М.: Химия, 1981
8. Мороз А.С., Луцевич Д.Д., Яворська Л.П. Медична хімія. Вінниця. Світ, 2006.
9. Миронович Л.М., Мардашко О.О. Медична хімія. - К.: Каравела, 2007.
- 10.Основы аналитической химии. Под ред. Ю.А. Золотова. Т.1, Т.2. - М.: Высшая школа, 2002
- 11.Пономарев В.Д. Аналитическая химия. - М.: Медицина, 1982