

Міністерство освіти і науки України
Національна академія наук України
Національний центр «Мала академія наук України»

Хімія координаційних сполук

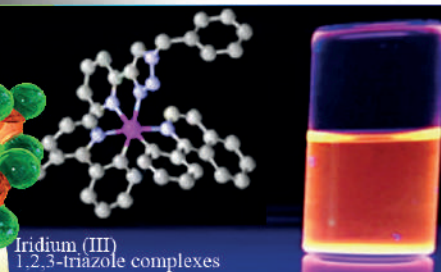
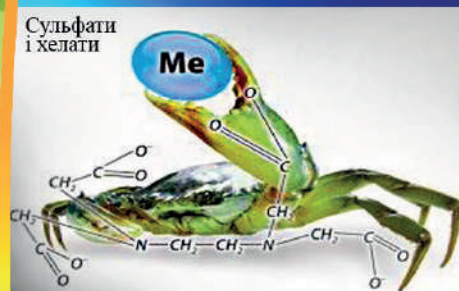
О. Л. Толстов
І. М. Бей

БІБЛІОТЕКА

МАН



*Методичні вказівки та робочий зошит
для проведення практичних занять*



Київ - 2019

Робочий зошит
для виконання дослідницької роботи
«Хімія координаційних сполук»

Учня _____ класу

Навчального закладу _____

П.І.Б. _____

УДК 66.096.4

Розглянуто та рекомендовано до друку науково-методичною радою Національного центру «Мала академія наук України» (протокол №1 від 05.02.2019)

Укладачі: старший науковий співробітник Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України, кандидат хімічних наук

Олександр Леонідович Толстов

науковий співробітник Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України, кандидат хімічних наук

Ірина Миколаївна Бей

Рецензенти: доцент кафедри фармацевтичної і біологічної хімії, фармакогнозії Київського медичного університету, кандидат хімічних наук

Наталія Василівна Гудзенко

методист лабораторії хіміко-біологічних наук та наук про Землю НВЦ Національного центру «Мала академія наук України»

Буткевич Альона Михайлівна

Толстов О.Л., Бей І.М. Хімія координаційних сполук. Методичні вказівки та робочий зошит для проведення практичних занять / [за ред. Т.В. Пещеріної] – К., 2019. - 85 с.

Методичні вказівки та робочий зошит призначено для проведення практичних занять за темою «Хімія координаційних сполук».

Даний збірник містить теоретичні відомості та навчально-дослідні роботи для учнів загальноосвітніх навчальних закладів, в яких хімія є предметом поглибленого вивчення або викладається на академічному рівні. Матеріали практикуму можуть бути використані учнями при проведенні науково-дослідницьких робіт за шкільною програмою, при плануванні та виконанні дослідницьких проектів в межах робіт хімічних (хіміко-біологічних) секцій позашкільної освіти при загальноосвітніх, академічних установах, наукових центрах.

В збірнику наведені лабораторні роботи з різних напрямів координаційної хімії. Видання адресовано слухачам Малої академії наук України.

УДК 66.096.4

© Міністерство освіти і науки України, 2019

© Національний центр «Мала академія наук України», 2019

ЗМІСТ

Вступ	4
Хімічні реактиви і правила роботи з ними	4
Правила роботи і техніка безпеки в лабораторії	5
Перша допомога при нещасних випадках	8
КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ	9
РОЗДІЛ 1. Неорганічні координаційні сполуки. синтез та аналіз	38
Робота №1. Синтез оксалатних комплексних солей	38
1.1. Приготування $K_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$	38
1.2. Приготування $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$	39
1.3. Приготування $K_3[Al(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$	40
1.4. Приготування <i>цис</i> - і <i>транс</i> - ізомерів $K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$	41
Робота №2. Визначення вмісту оксалат-іонів у комплексних сполуках	44
Робота №3. Визначення вмісту Феруму у комплексній солі	47
$K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$	
Робота №4. Дослідження молярної провідності розчинів координаційних сполук	50
РОЗДІЛ 2. Природні координаційні сполуки. Комплексні сполуки з лігандами природного походження	54
Робота №5. Застосування тонкошарової хроматографії для дослідження ліпофільних пігментів рослин	54
Робота №6. Дослідження йоно-обмінних процесів в хлорофілі	60
Робота №7. Дослідження йодного комплексу крохмалю	63
Робота №8. Отримання штучного шовку	66
8.1. Отримання основного карбонату міді (II)	67
8.2. Отримання мідно-аміачного волокна	68
РОЗДІЛ 3. Координаційні сполуки в аналітичній хімії	70
Робота №9. Розділення та ідентифікація неорганічних катіонів методом ТШХ на папері	70
Робота №10. Комплексонометричне титрування	73
10.1. Визначення загальної жорсткості води	73
10.2. Визначення вмісту іонів кальцію і магнію у воді	75
Робота №11. Колориметричні методи аналізу. Визначення загального вмісту Феруму	77
Робота №12. Кінетика окисно-відновних процесів. Реакція «Хімічний годинник»	81
Список рекомендованої літератури	85

ВСТУП

Даний методичний посібник розраховано для вивчення основ хімії координаційних сполук учнями загальноосвітніх навчальних закладів, в яких хімія є предметом поглибленого вивчення або викладається на академічному рівні.

Науково-дослідні роботи, представлені в посібнику, поєднують знання з різних розділів хімії, зокрема загальної та неорганічної хімії, органічної хімії, основ хімічного аналізу та хімічної технології. Учні отримають уявлення про теорію будови, номенклатуру, основні властивості координаційних сполук та їх роль в природі та житті людини. При виконанні експериментальних робіт учні ознайомляться з методами синтезу та основами хімічного аналізу координаційних сполук і дослідження їхніх властивостей. Об'єктами вивчення є комплексні сполуки як природного походження, так і синтетичні, при цьому значна увага приділяється практичному аспекту їх використання.

В процесі виконання науково-дослідних робіт учні отримають знання та навички з виконання практичних досліджень, правил проведення експерименту в хімічній лабораторії. Для свідомого виконання лабораторних робіт, наведених в посібнику, учням необхідно мати знання з розділів шкільної програми, що стосуються властивостей хімічних елементів та основних класів хімічних сполук, особливостей різних видів хімічного зв'язку та перебігу хімічних реакцій, а також ознайомитися із загальними відомостями з координаційної хімії, викладеними в теоретичній частині збірника, та з теоретичним матеріалом, наведеним на початку кожної дослідницької роботи з даного збірника.

Науково-дослідницькі роботи в збірнику складаються з:

1. теми роботи;
2. теоретичної частини, що включає базові знання з даної теми;
3. опису роботи, що містить перелік обладнання та реагентів, послідовність виконання операцій, ретельне проведення яких забезпечує успішне виконання експерименту та його безпечність;
4. заключну частину, де виконавці записують послідовність дій, свої спостереження, висновки, проводять необхідні розрахунки. Також містить блок контрольних запитань, на які після проведення експерименту необхідно дати відповіді.

ХІМІЧНІ РЕАКТИВИ І ПРАВИЛА РОБОТИ З НИМИ

Хімічними реактивами називають речовини, які використовують для проведення хімічних реакцій, застосовують для аналізу і синтезу речовин.

В залежності від ступеня чистоти хімічні реактиви класифікують на технічні («тех.»), чисті («ч.»), чисті для аналізу («ч.д.а.»), хімічно чисті («х.ч.»), особливо

чисті («ос.ч.»). Чистота хімічних реактивів та кількість домішок регламентується Державними стандартами (ДСТ) та технічними умовами (ТУ) їх одержання. Для більшості хімічних експериментів використовують реактиви кваліфікації «ч.», «ч.д.а.» або «х.ч.».

При роботі з хімічними реактивами необхідно дотримуватись наступних правил:

- реактиви зберігають у закритих кришками склянках для запобігання їх забруднення;
- для проведення досліду розчини та тверді речовини беруть у таких кількостях, яких вимагає методика експерименту;
- тверді реактиви обережно відбирають шпателем; розчини або реактиви, що знаходяться у рідкому стані – піпетками або крапельними дозаторами;
- надлишок реактиву не висипають і не виливають у посуд, з якого він був взятий, щоб запобігти забрудненню реактивів;
- концентровані розчини кислот та лугів, токсичних речовин знаходяться в витяжній шафі, де з ними і працюють.

При роботі в хімічній лабораторії необхідно дотримуватися певних правил і вимог техніки безпеки.

ПРАВИЛА РОБОТИ І ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ В ЛАБОРАТОРІЇ

Загальні положення

1. В хімічній лабораторії *категорично забороняється вживати їжу та напої.*
 2. Перед початком роботи необхідно перевірити справність лабораторного обладнання та допоміжних приладів, цілісність хімічного посуду, наявність засобів індивідуального захисту. *Категорично забороняється працювати з несправним обладнанням.*
 3. Перед початком кожного заняття в лабораторії необхідно зрозуміти мету роботи, ознайомитися з її теоретичним обґрунтуванням та порядком проведення. Приступати до виконання практичної роботи можна лише після дозволу викладача.
 4. Під час роботи в лабораторії необхідно підтримувати чистоту і порядок на робочому місці, а також дотримуватись правил техніки безпеки. Безладдя та неакуратність при виконанні хімічних операцій часто призводять до нещасних випадків, пошкодження обладнання, реактивів та одягу, необхідності повторення експерименту.
 5. Робота повинна бути організована таким чином, щоб при виконанні тривалих хімічних операцій, одночасно можна було б виконувати й іншу супутню роботу, яка передбачена порядком проведення експерименту.
- 6. Основні правила роботи в хімічній лабораторії:*
- 6.1. Хімічні реактиви, дистильовану воду, газ, електричну енергію в лабораторії слід використовувати економно.

6.2. При використанні обладнання слід дотримуватись відповідних інструкції з експлуатації.

6.3. При роботі зі скляним хімічним посудом та обладнанням слід бути обережними і не застосовувати надмірної сили.

6.4. Не можна нагрівати пробірки з розчинами реагуючих речовин безпосередньо на відкритому полум'ї пальника, щоб запобігти розбризкуванню рідини, що може призвести до нещасних випадків та втрати досліджуваного розчину. Пробірки необхідно нагрівати на водяній бані, направляючи отвори в сторону від себе та інших працюючих. Не можна дивитись зверху в пробірку з рідиною, яку нагрівають.

6.5. У тих випадках, коли виникає необхідність перевірити запах речовин у пробірках чи склянках, в яких зберігаються рідини, необхідно легким рухом долоні руки направити потік повітря від посуду з реактивом до себе і обережно понюхати.

6.6. Всі роботи з речовинами, при взаємодії яких утворюються шкідливі для організму газу, речовини з неприємним запахом, необхідно проводити в витяжній шафі. *Категорично забороняється працювати з вказаними речовинами на робочому місці.*

6.7. Відпрацьовані розчини кислот, лугів тощо необхідно зливати в спеціально призначений посуд. Розчини, які містять сполуки срібла, ртуті, церію, свинцю необхідно зливати в окремий посуд для їх подальшої регенерації.

6.8. Необхідно пам'ятати, що більшість реакцій відбувається лише при створенні відповідних умов. Тому реактив слід додавати лише в спеціально підготовлений досліджуваний розчин (створене необхідне середовище, досягнута потрібна температура тощо). Якщо реакція перебігає в кислому або лужному середовищі, то не слід додавати неконтрольований об'єм розчину кислоти або лугу до досліджуваного розчину. Рідину необхідно ретельно перемішати і краплями додавати розчин кислоти або лугу, кожного разу перемішуючи суміш скляною паличкою та контролюючи рН середовища, торкаючись цією паличкою індикаторного папірця.

6.9. Якщо необхідно перевірити можливість утворення осаду, то до пробірки вносять 2-3 краплі розчину, що аналізують, та 2-3 краплі реактиву.

6.10. Для забезпечення повноти осадження, після додавання реактиву і утворення осаду, необхідно перевіряти повноту осадження в окремій порції фільтрату. Якщо в контрольній пробі все ще спостерігається утворення осаду, осаджувач додають до основного реакційного середовища вводять додаткову порцію осаджувача. При повному осадженні контрольна проба фільтрату не повинна давати позитивну реакцію з осаджувачем.

6.11. Як правило, осаджування проводять при нагріванні, що забезпечує утворення крупнозернистого осаду, який легко відокремлюється від розчину.

7. Робота з кислотами і лугами

7.1. Під час роботи з концентрованими кислотами та лугами необхідно бути обережним та слідкувати за тим, щоб вони не потрапили в очі, на шкіру і одяг.

7.2. При розведенні концентрованої сульфатної кислоти необхідно *обережно маленькими порціями приливати кислоту до води, а не навпаки*. Це пов'язано з тим, що при розведенні сульфатної кислоти виділяється велика кількість тепла, розчин може закипіти, почати розбризкуватись і завдати шкоди.

7.3. При переливанні великих об'ємів концентрованих кислот та лугів необхідно:

- одягнути гумові рукавички, фартух і захисні окуляри;
- балони з рідинами, що вставлені в корзини, помістити на підставку, а потім поволі нахилити і переливати крізь лійку в добре вимиті та висушені склянки;
- необхідні об'єми розчинів кислот та лугів слід відміряти піпеткою з використанням гумового балончику (груші);
- тверді луги та кислоти необхідно набирати за допомогою шпателя; при їх подрібненні очі слід захищати спеціальними окулярами.

8. Робота зі шкідливими і отруйними речовинами

8.1. При роботі зі шкідливими і отруйними речовинами (ціаніди, солі барію, ртуті, свинцю, арсенію, купруму, металічна ртуть тощо) необхідно слідкувати за тим, щоб шкідливі або отруйні речовини не потрапили в організм (через шкіру, дихальні шляхи, шлунково-кишковий тракт).

8.2. Після роботи з такими речовинами необхідно добре вимити руки.

8.3. Заповнені ртуттю прилади необхідно розміщувати на спеціальні підставки-піддони, щоб у випадку пошкодження приладів основна маса ртуті потрапила на підставку, а не на робочий стіл чи підлогу. Якщо ртуть розлилась, її треба швидко та обережно зібрати механічним способом, за допомогою мідного дроту або пластинки, а потім засипати сіркою або залити розчином FeCl_3 .

9. Робота з горючими та легкозаймистими речовинами

9.1. В лабораторії, в якій проводяться роботи з горючими та легкозаймистими речовинами забороняється використання відкритого полум'я. Горючі, легкозаймісті і леткі речовини не можна зберігати близько від джерел полум'я або сильно нагрітих електричних приладів (термостати, електричні печі, тощо). У лабораторії ці речовини необхідно зберігати в щільно закритих склянках невеликого об'єму.

9.2. Під час роботи з діетиловим ефіром, спиртами, бензолом та іншими легкозаймистими речовинами, їх нагрівання проводять у витяжній шафі на водяній бані в колбі з зворотним холодильником.

9.3. Лужні метали спалахують при контакті з водою. Тому їх слід обов'язково зберігати під шаром вільного від води і вологи гасу або спеціальної олії. Під час роботи з металічними натрієм або калієм необхідно уникати їх контакту з водою. Після закінчення роботи залишки цих металів потрібно перенести в спеціально призначені для цього склянки.

10. Робота з речовинами, що утворюють вибухові суміші

10.1. Необхідно пам'ятати, що деякі гази (водень, сірковуглець, ацетилен, оксид вуглецю (II) тощо), а також леткі речовини (бензен, спирти, гексан та інші), при випаровуванні утворюють з повітрям (киснем) вибухові суміші. Для запобігання накопичення парів вибухонебезпечних речовин у приміщенні лабораторії працювати з ними необхідно при увімкненій витяжній вентиляції.

10.2. Забороняється нагрівати, піддавати удару або зберігати з іншими речовини, які утворюють вибухові суміші (хлорати, перхлорати, персульфати та інші окисники).

11. Ліквідація осередків займання в лабораторії

При виникненні пожежі в лабораторії необхідно негайно вимкнути всі електричні прилади і перекрити подачу газу. Місце пожежі необхідно засипати піском або накрити протипожежною ковдрою і загасити вогонь за допомогою вогнегасника. Застосовувати воду для гасіння пожежі в лабораторії треба обережно, тому що вода в деяких випадках сприяє збільшенню пожежі.

ПЕРША ДОПОМОГА ПРИ НЕЩАСНИХ ВИПАДКАХ

Необхідно зазначити, що суворе дотримання інструкцій з охорони праці та правил техніки безпеки в хімічній лабораторії, а також обережне поводження з хімічними реактивами, посудом та обладнанням дозволяє попередити нещасні випадки (опіки, поранення, отруєння тощо).

Якщо нещасний випадок все ж трапився, потерпілому необхідно надати першу допомогу:

1. При потраплянні на шкіру кислот, пошкоджене місце слід інтенсивно промити чистою холодною водою, а потім обробити 1 % розчином NaHCO_3 для нейтралізації залишків кислоти.

2. При потраплянні на шкіру розчинів лугів пошкоджене місце промивають чистою холодною водою, а потім розбавленими розчинами оцтової або лимонної кислоти, або насиченим розчином борної кислоти.

3. При потраплянні на шкіру фенолу, бромом і подібних їм агресивних речовин необхідно негайно промити пошкоджене місце відповідними органічними розчинниками (спирт, ефір тощо).

4. При отруєнні хлором, бромом, оксидами азоту потерпілому необхідно дати вдихати пари розведеного розчину аміаку і випити молоко.

5. При термічних опіках шкіри на пошкоджену ділянку необхідно накласти стерильну пов'язку і доправити потерпілого до лікарні.

6. При порізах необхідно обережно промити рану 3 % водним розчином перекису водню (або обробити шкіру навколо рани спиртовим розчином йоду) і накласти стерильну пов'язку.

7. За необхідності після надання першої допомоги потерпілому, його доправляють до лікарні.

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ

Координаційна хімія (або хімія координаційних сполук), як окремий напрям хімічних наук, що вивчає методи одержання, структуру та властивості координаційних сполук (також використовують термін *комплексні сполуки* або *комплекси*), сформувався наприкінці 19 століття. На початку свого існування координаційна хімія займалась вивченням переважно координаційних сполук неорганічного походження, але поглиблення знань у цій області поширило інтереси хімії координаційних сполук і на органічні координаційні сполуки. Відокремлення координаційних сполук від типових неорганічних та органічних сполук було зумовлено їх «незвичною» будовою та особливостями хімічних зв'язків між молекулами та іонами в структурі координаційних сполук. Сучасні знання з координаційної хімії не дають можливості відокремити координаційну хімію від інших фундаментальних напрямів хімічної науки як загальна хімія, неорганічна хімія та органічна хімія. Тому необхідним підґрунтям для успішного пізнання різних аспектів хімії координаційних сполук є вивчення основ хімії в цілому.

Інтенсивний розвиток хімії координаційних сполук пов'язаний з їх активним впровадженням та використанням різноманітних комплексів в повсякденному житті. Комплексні сполуки, завдяки своїм корисним властивостям, знайшли широке застосування в хімічній промисловості, металургії, медицині та фармацевтиці, харчовій промисловості тощо.

В металургії комплексні сполуки золота використовують для виділення цінного металу від супутніх елементів поліметалічної руди. Координаційні сполуки відіграють важливу роль як каталізатори в сучасній хімічній промисловості (синтез полімерів, поверхнево-активних речовин та ін.), а також у природному середовищі (фотосинтез) та в живих організмах (дихання та інші біохімічні процеси). В медицині координаційні сполуки платини (II) використовуються як хіміотерапевтичні протипухлинні препарати, координаційні сполуки купруму (II) та аргентуму (I) – як протизапальні та антисептичні засоби, а власне процес утворення координаційних сполук використовують при лікуванні отруєнь важкими металами та іншими токсичними сполуками (хелатотерапія). Важливим також є напрям використання координаційних сполук у створенні альтернативних джерел енергії для покращення екологічної безпеки нашого життя.

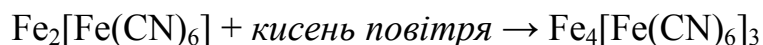
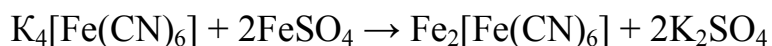
Згадані вище факти пояснюють постійний інтерес людства до подальшого розвитку знань з основ хімії координаційних сполук, їх розмаїття, ролі у природних процесах та можливості використання у сучасній промисловості для збільшення ефективності технологічних процесів.

А ми розпочнемо наше знайомство з цим класом хімічних сполук із загальних відомостей про координаційні сполуки, особливостей їх номенклатури та будови, розглянемо найважливіші області їх застосування та зупинимося на окремих представниках класу координаційних (комплексних) сполук та їхньої ролі у нашому житті.

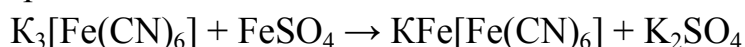
1. Загальні відомості про комплексні сполуки

Перші достовірні відомості про речовини, що відносяться до комплексних сполук, пов'язані з німецькими художниками, які використовували ці сполуки як фарби – це турнбулева синь і берлінська блакить.

«Берлінську блакить» отримано випадково берлінським майстром Дисбахом у 1706 році, який виготовляв фарби для художників. Первинний спосіб полягав у змішуванні «жовтої кров'яної солі» $K_4[Fe(CN)_6]$ з солями Fe^{2+} з подальшим окисненням ферум (II) гексаціаноферату (II) за схемою:



«Турнбулеву синь» також одержали випадково наприкінці 18 століття в Шотландії при змішуванні «червоної кров'яної солі» $K_3[Fe(CN)_6]$ з залізним купоросом $FeSO_4$ за реакцією:



та потім використовувати для фарбування тканин на заводах фірми «Артур і Турнбуль». Значна різниця в роках відкриття обох барвників пов'язана з послідовністю винаходу «жовтої кров'яної солі», яку отримували з відходів м'ясопереробних господарств, та «червоної кров'яної солі», яку одержали значно пізніше окисненням вже відомої «жовтої кров'яної солі».



«Жовта кров'яна сіль»
 $K_4[Fe(CN)_6]$



«Червона кров'яна сіль»
 $K_3[Fe(CN)_6]$

→



«Турнбулева синь», «берлінська блакить»
 $KFe[Fe(CN)_6] \dots Fe_4[Fe(CN)_6]_3$

→

Але зараз відомо, що і «берлінська блакить» і «турнбулева синь» є однією й тою самою сполукою, або, точніше, сумішшю $KFe[Fe(CN)_6]$ і $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ змінного складу (в залежності від способу одержання).

Пізніше були одержані комплексні сполуки кобальту, які, завдяки широкому спектру можливих кольорів, також у першу чергу використовувалися як основа для фарб.



Можливі кольори забарвлення розчинів комплексами Co^{3+}

Комплексні сполуки входять до складу багатьох мінералів, наприклад, кріоліту $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$. На процесах комплексоутворення базується відділення золота у вигляді комплексної солі $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ від відпрацьованої породи. У фотосправі використовують комплексні сполуки ($\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$). Природні біологічно активні сполуки гемоглобін і хлорофіл, без яких неможливо уявити життя на Землі, є також комплексними сполуками.

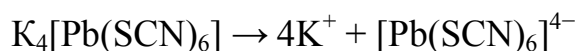
2. Що таке комплексні сполуки

Комплексні сполуки складають найбільш поширену і неоднорідну за складом і будовою групу хімічних речовин, що набули важливого значення у прикладній хімії, хімічній технології, інших галузях нашого життя. Завдяки безлічі комплексних сполук та різноманітності їх властивостей, не вдається сформулювати однозначного остаточного визначення, що охоплювало б усі різновиди цієї великої групи речовин. Тому існує кілька визначень, всі вони є правильними і застосовуються залежно від контексту.

Комплексні сполуки це речовини, у вузлах кристалічних ґраток яких містяться складні йони, побудовані за рахунок координації певних частинок (йонів, нейтральних молекул) навколо центрального атома (чи йона), які здатні до самостійного існування після переходу речовини у розчинений (або розплавлений) стан.

У деяких випадках між комплексними сполуками і звичайними речовинами неможливо провести різких розмежувань. Як приклад, досі не існує однозначної думки щодо галунів – ці сполуки інколи відносять до кристалогідратів подвійних солей сульфатів алюмінію і лужних катіонів, а інколи їх розглядають як комплексні сполуки.

Більше того, одна й та ж сама речовина за різних умов може поводити себе по-різному. У твердому стані сіль загального складу $\text{Pb}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{KSCN}$ містить у вузлах кристалічної ґраток складні йони $[\text{Pb}(\text{SCN})_6]^{4-}$, що не руйнуються при розчиненні в органічних розчинниках та в яких відбувається електролітична дисоціація за рівнянням:



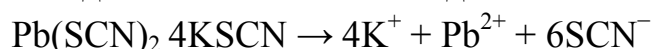


Алюмокалієві галуни
 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$



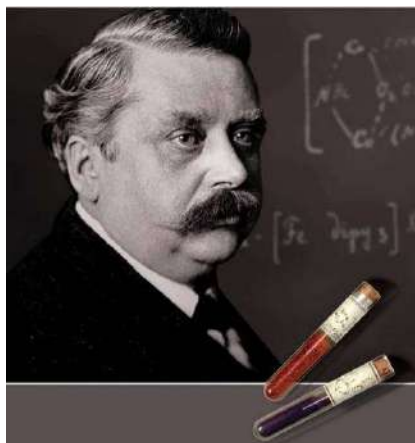
Хромово-калієві галуни
 $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

Тобто $K_4[Pb(CNS)_6]$ слід було б віднести до комплексних сполук. Але незважаючи на це у водних розчинах речовина $K_4[Pb(SCN)_6]$ є нестійкою і швидко розпадається на більш прості йони, поводячи себе як типова подвійна сіль:



3. Координаційна теорія та будова комплексних сполук

Наприкінці XIX сторіччя науковою спільнотою був накопичений значний об'єм знань про властивості комплексних сполук. Однак будову і склад комплексних сполук пояснити з позицій класичної теорії валентності було неможливо. Швейцарський хімік Альфред Вернер, майбутній засновник координаційної теорії, беручи за основу відомі



Альфред Вернер
(1866-1919)

на той час (1893 р.) результати наукових досліджень, припустив, що на відміну від звичайних речовин у комплексних сполуках елементи виявляють, крім головної валентності, ще й додаткову, побічну валентність. Завдяки дії сил саме побічної валентності відбувається процес комплексоутворення. Проте в побудованій комплексній сполуці відмінність між головною та побічною валентностями зникає, тому всі зв'язки стають рівноцінними і мають назву *координаційні зв'язки*. А. Вернер підкреслив, що дія побічної валентності викликає зміцнення зв'язків між атомами. Наприклад, сполука $PbCl_4$ є надзвичайно

нестійкою, тоді як комплексна сполука $K_2[PbCl_6]$, що утворилась за рахунок побічної валентності п्लумбуму є досить міцною.

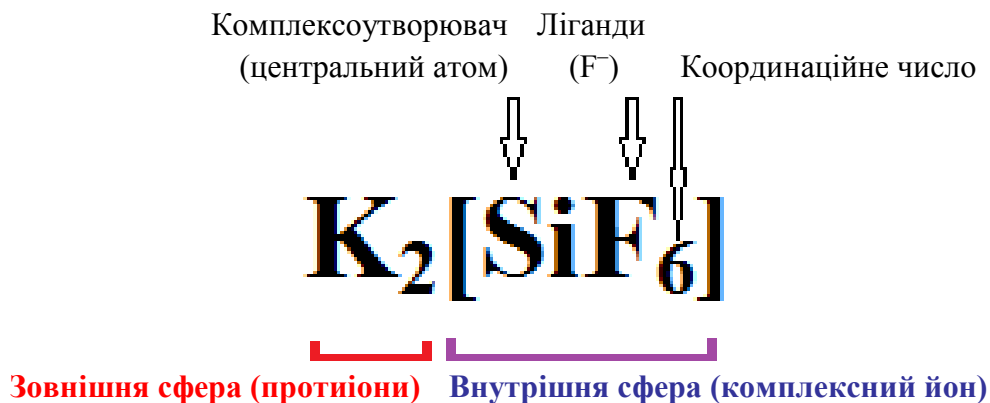
Слід зазначити, що координаційна теорія, основні ідеї якої на час оприлюднення були досить революційні, дозволили поглибити та систематизувати знання з неорганічної та органічної хімії того часу, а засновник теорії А. Вернер через 20 років у 1913 р. повною мірою отримає визнання наукового світу у вигляді Нобелівської премії з хімії.

Основні положення координаційної теорії.

Теорія будови комплексних сполук

1. У молекулі комплексної сполуки певний атом (чи йон), який за рахунок головної та побічної валентностей координує навколо себе певну кількість нейтральних молекул чи протилежно заряджених йонів, називається *центральний атом* або *комплексоутворювач*.

Найчастіше у ролі комплексоутворювача виступають позитивно заряджені йони (рідше – атоми) *d*- та *p*-металів, інколи – лужноземельних і навіть лужних металів, а також неметалів (B, Si, P, As тощо). Наприклад, в комплексній сполуці $K_4[Fe(CN)_6]$ комплексоутворювачем є йон феруму (II), що належить до *d*-металів, а у сполуці $K_2[SiF_6]$ – атом неметалу силіцію.

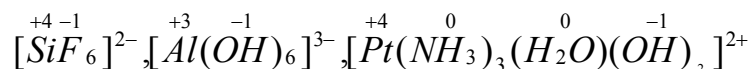


2. З комплексоутворювачем (центральним атомом) безпосередньо сполучаються молекули чи йони, які мають назву *координовані групи* або *аденди* або *ліганди*.

3. Комплексоутворювач разом із лігандами складає головну частину комплексної сполуки, яка називається *внутрішня сфера комплексної сполуки*.

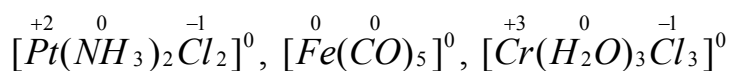
Зазвичай внутрішню сферу, що має позитивний чи негативний заряд, називають *комплексний йон*, або, якщо заряд дорівнює нулю, – просто *комплекс*. Комплексний йон при написанні координаційної формули береться у квадратні дужки, щоб підкреслити цілісність внутрішньої сфери, наприклад $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_2[SiF_6]$.

Заряд внутрішньої сфери визначається алгебраїчною сумою ступеня окиснення комплексоутворювача і зарядів усіх лігандів. Наприклад,



Якщо ступінь окиснення комплексоутворювача за абсолютною величиною не дорівнює сумі зарядів усіх лігандів, то комплексна сполука для компенсування надлишкового заряду і створення електронейтральної молекули обов'язково містить протиіони, що складають *зовнішню сферу*, яку записують поза квадратними дужками: $K_2[SiF_6]$, $[Ag(NH_3)_2]Cl$.

Слід знати, що існують і нейтральні комплекси, позбавлені зовнішньої сфери, їх іноді називають *комплексні неелектроліти*.



4. Загальна кількість координаційних валентностей, за допомогою яких комплексоутворювач сполучається із лігандами у внутрішній сфері, називається *координаційне число (к.ч.)*.

Найбільш типовими є координаційні числа від 2 (для Ag^+) до 9 (для Re^{+7}), найчастіше зустрічаються комплексні сполуки з к.ч. 2, 4 та 6. Але відомі сполуки з к.ч. від 1 (для Tl^+) до 12 (для Ce^{+6}). Часто координаційне число буває вдвічі більшим, ніж ступінь окиснення комплексоутворювача ($[Ag^+(NH_3)_2]^+$, к.ч. = 2; $[Zn^{+2}(OH)_4]^{2-}$, к.ч. = 4; $[Al^{+3}(OH)_6]^{3-}$, к.ч. = 6), але така залежність не є правилом.

На координаційне число комплексоутворювача впливають *певні чинники*.

Заряд ліганда. Координаційне число нікелю (II) з нейтральними лігандами дорівнює 6, а з негативно зарядженими аніонами, як CN^- , між якими діють значні сили відштовхування, тільки 4: $[Ni^{+2}(NH_3)_6]^{2+}$, $[Ni^{+2}(CN)_4]^{2+}$.

Розміри лігандів. Комплекси, що містять невеликі за розміром ліганди, характеризуються більшими к.ч. та навпаки. Наприклад, розмір негативно заряджених галогенід-іонів зростає від F^- до I^- , тому координаційні числа одного комплексоутворювача з різними галогенід-іонами, як лігандами, є різними: $[AlF_6]^{3-}$, $[AlCl_4]^-$.

Природа зовнішньої сфери. У комплексній сполуці $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ купрум (II) має к.ч. 4, але якщо змінити йон SO_4^{2-} на більш громіздку зовнішню сферу (наприклад, на фосфат-іон PO_4^{3-}), то к.ч. купруму (II) може збільшитися: $[Cu(NH_3)_6]_3(PO_4)_2$.

Властивості середовища (розчинника), в якому утворюється комплексна сполука. У полярному розчиннику (H_2O) зазвичай утворюються комплекси $[Co(SCN)]^+$ і $[Co(SCN)_2]$, але в малополярному ацетоні $(CH_3)_2CO$ за тих самих умов утворюються комплекси $[Co(SCN)_3]^-$ і $[Co(SCN)_4]^{2-}$.

Концентрація реагентів. Збільшення концентрації реагуючих сполук сприяє утворенню складніших комплексів. Як приклад, реакція взаємодії між солями феруму (II) та роданід-іонами використовується для визначення заліза у воді. У розбавлених розчинах в результаті взаємодії утворюються лише комплексний іон $[Fe(SCN)]^{2+}$. Із зростанням концентрації реагентів утворюються складніші комплекси: $[Fe(SCN)_3] \dots [Fe(SCN)_6]^{3-}$.

5. Різні ліганди можуть займати різну кількість координаційних місць комплексоутворювача. Кількість місць, що займає ліганд навколо центрального атома, має назву *координаційна ємність* або *дентатність*.

Як правило, ліганд має постійну координаційну ємність, але для багатозарядних лігандів вона може набувати змінних величин. Наприклад, у сполуці $[Co(NH_3)_4SO_4]Cl$ аніон SO_4^{2-} займає два координаційних місця, тобто його координаційна ємність дорівнює 2. У комплексі $[Co(NH_3)_4(H_2O)SO_4]Cl$ аніон SO_4^{2-}

займає одне координаційне місце, тобто його координаційна ємність дорівнює 1. З цієї ж причини один і той самий комплексоутворювач з різними лігандами за однакових умов утворює комплекси різного вигляду.

За координаційною ємністю розрізняють:

Монодентантні ліганди, які займають одне координаційне місце: аніони F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , нейтральні молекули H_2O , NH_3 , CO .

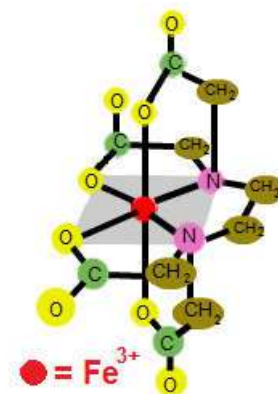
Бідентантні ліганди, які займають по два координаційних місця: йони SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$, гідразин NH_2-NH_2 , органічні сполуки, як аміноцтова кислота NH_2-CH_2-COOH , етилендіамін $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ тощо. Слід пам'ятати, що ці ліганди іноді можуть сполучатися з комплексоутворювачем лише одним координаційним зв'язком, як в комплексі $[Co(NH_3)_4(H_2O)SO_4]Cl$.

Полідентантні ліганди, яким притаманна велика координаційна ємність: від 3 до 6 та навіть більше.

Комплекс	Ліганд	Дентатність ліганда
$K_3[Fe(CN)_6]$	CN^-	1
$K_3[Fe(C_2O_4)_3]$	$C_2O_4^{2-}$	2
$K_3[Fe(PO_4)_2]$	PO_4^{3-}	3
$K_3[Fe(ЕДТА)]$	ЕДТА	6

ЕДТА – один із найважливіших полідентантних лігандів – аніон етилендіамінтетраоцтової кислоти $(^-OOC)_2NCH_2CH_2N(COO^-)_2$.

Жирним шрифтом позначені атоми, що беруть участь в утворенні шести координаційних зв'язків з комплексоутворювачем.



Просторова структура комплексу $[Fe(ЕДТА)]^{3-}$

Класифікація комплексних сполук

Існує декілька класифікацій комплексних сполук. Залежно від ознаки, яку беруть до уваги, одну і ту саму комплексну сполуку можна віднести одночасно до різних видів.

1. **За належністю до певного класу** хімічних речовин:

комплексні кислоти, зовнішньою сферою яких є катіони гідрогену H^+ – $H[AuCl_4]$, $H_2[SiF_6]$;

комплексні основи, зовнішньою сферою яких є гідроксид-аніони OH^- – $[Ag(NH_3)_2]OH$, $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$;

комплексні солі, зовнішньою сферою яких є катіони металу чи аніони кислотного залишку – $[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$, $Na_3[AlF_6]$;

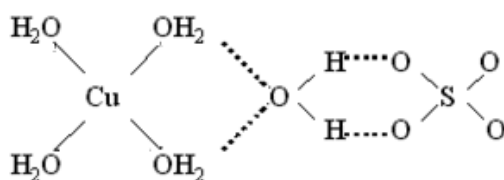
комплексні неелектроліти, які не мають зовнішньої сфери – $[Fe(CNS)_3]^0$, $[Ni(CO)_4]^0$.

2. **За знаком заряду внутрішньої сфери** комплексної сполуки:

катіонні комплексні сполуки, які містять позитивно заряджену внутрішню сферу – $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$;
аніонні комплексні сполуки з негативно зарядженою внутрішньою сферою – $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$;
нейтральні комплексні сполуки, які позбавлені зовнішньої сфери – $[\text{Ni}(\text{CO})_4]^0$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^0$;
бікомплексні сполуки, що складаються з двох комплексних іонів – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$

3. **За природою лігандів** комплексні сполуки розрізняють на:

аквакомплекси – комплекси, що як ліганди містять у внутрішній сфері молекули води – $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. У водних розчинах майже всіх солей іони піддаються гідратації, оточуються полярними молекулами H_2O та існують у вигляді аквакомплексів. При кристалізації деяких гідратованих солей вода залишається сполученою з центральним атомом, внаслідок чого утворюються кристалогідрати, які теж належать до аквакомплексів. Тому склад кристалогідратів більш правильно записувати за допомогою координаційних формул – $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ замість $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. У деяких кристалогідратах частина молекул води входить до складу внутрішньої сфери, а решта знаходиться у зовнішній. Яскравим прикладом цього факту є будова комплексної сполуки, відомої нам як мідний купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Внутрішня сфера молекули цієї сполуки є комплексним катіоном $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, а ще одна молекула H_2O знаходиться у зовнішній сфері та з'єднує катіон і аніон за допомогою водневих зв'язків.



аміакати, в яких лігандами є молекули амоніаку NH_3 – $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$;

карбоніли, що мають за ліганди молекули карбон (II) оксиду. Практично всі карбонільні комплекси належать до комплексних неелектролітів, оскільки роль комплексоутворювачів в них відіграють атоми металів, що знаходяться у ступені окиснення «0», а лігандів – нейтральні молекули CO – $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$;

гідроксокомплекси, до складу внутрішньої сфери яких входять гідроксильні йони OH^- – $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$;

ацидокомплекси, в яких лігандами є аніони різних кислот, як галоген-іони F^- (Cl^- , Br^- , I^-), CN^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ і $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$;

аніонгалогенати – комплекси, в яких комплексоутворювачем і лігандами є атоми галогенів – $\text{K}[\text{I}(\text{I}_2)_2]$;

змішані комплекси, у внутрішній сфері яких містяться ліганди різної природи – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$;

π -комплекси, в яких лігандами є ненасичені органічні сполуки типу етену, циклопентадієну, бензену, наприклад фероцен $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$.

4. **За кількістю комплексоутворювачів (ядер):**

○ *моноядерні*, в яких міститься лише один комплексоутворювач – $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$;

○ *поліядерні*, в яких є два і більше комплексоутворювачів. Поліядерні комплекси у свою чергу поділяються на такі групи:

кластерні, в яких ядра безпосередньо сполучені між собою – $[(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5]$;

місткові, в яких ядра сполучаються через місткові групи, що мають неподілені електронні пари (F^- , Cl^- , O^{2-} , S^{2-} , SO_4^{2-} , NH_2^- , NH_2^-). Наприклад в комплексній сполуці $[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}-\text{OH}-\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_5$ два комплексоутворювачі Cr^{3+} сполучаються через місткову групу OH^- . За структурою місткова гідроксильна група відрізняється від лігандного гідроксилу в одноядерних комплексах. Кількість зв'язків кисню в містковій OH^- -групі дорівнює 3, оскільки атом O одночасно зв'язаний з двома комплексоутворювачами і одним атомом водню. В лігандній OH^- -групі кисень має 2 зв'язки;

ізо- і гетерополікислоти – поліядерні комплекси, які можуть містити декілька місткових груп. В ізополікислотах ядра утворені атомами одного елемента, а в гетерополікислотах містковий атом кисню сполучає ядра, утворені атомами різних елементів – дихроматна кислота $\text{H}_2[\text{O}_3\text{Cr}-\text{O}-\text{CrO}_3]$, фосфорномолібдатна кислота $\text{H}_3[\text{O}_3\text{P}-\text{O}-\text{MoO}_3]$. Схильність до утворення полікислот виявляють деякі неметали (B , P , As , Si) та d -метали V і VI груп періодичної системи.

5. **За просторовою будовою** комплексні сполуки поділяють на *прості* та *циклічні*.

Прості комплекси містять ліганди, що займають одне координаційне місце комплексоутворювача.

Циклічні комплекси або *хелати* містять полідентантні ліганди, сполучені декількома зв'язками з одним комплексоутворювачем, тобто циклічна внутрішня сфера комплексної сполуки містить фрагмент ліганд-комплексоутворювач, замкнений хімічними зв'язками у цикл. Існує велика кількість хелатних комплексів, з якими ми свідомо або несвідомо маємо справу у нашому житті. До хелатів належить розглянутий комплекс $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{ЕДТА})]$ а також інші комплекси ЕДТА з полівалентними йонами металів (утворення таких комплексів є методом лікування людини від отруєння важкими металами), безбарвний оксалатний комплекс феруму

(III) $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ (один із способів очищення поверхонь від іржі). Хлорофіл та гем (комплекс феруму (II) у складі гемоглобіну) є також хелатними комплексами металів.

Номенклатура

Згідно з Міжнародною номенклатурою (IUPAC, 2005) назви комплексних сполук утворюються відповідно до певних правил. Слід пам'ятати, що згідно з сучасною українською хімічною орфографією в назвах складних сполук спочатку подається назва катіона, а потім – аніона.

Порядок переліку йонів

Аніонний комплекс	1. Назва катіона у називному відмінку.
	2. Перелік лігандів з додаванням кореня латинської назви комплексоутворювача, закінчення «-ат» та його ступеня окиснення, що в назві позначається в дужках римськими цифрами без знака.
	$\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$ – калій тетрагідроксоплюмбат (II) $\text{Na}_2[\text{HgI}_4]$ – натрій тетраіодомеркурат (II) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – калій гексаціаноферат (III)
Катіонний комплекс	1. Перелік лігандів з додаванням назви комплексоутворювача у називному відмінку та його ступеня окиснення
	2. Назва аніона
	$[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$ – тетраакваплюмбум (II) нітрат $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ – діамінаргентум (I) хлорид $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$ – гексааквахром (III) сульфат
Нейтральний комплекс	1. Перелік лігандів з додаванням назви комплексоутворювача у називному відмінку та його ступеня окиснення
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ – триамінотрихлорокобальт (III) $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ – пентакарбонілферум (0) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – діамінодихлорплатина (II)

Перелік лігандів та їх назви

Аніонні ліганди	Назви утворюються додаванням до назв аніонів закінчення «-о» та перелічують в алфавітному порядку.			
	F^- – флюоро	I^- – йодо	NO_3^- – ніtrato	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ – тіосульфато
	Cl^- – хлоро	CN^- – ціано	NO_2^- – нітрито	H^- – гідридо
	Br^- – бромо	SCN^- – тіоціано	SO_4^{2-} – сульфато	OH^- – гідроксо
Нейтральні ліганди	Мають власні систематичні назви.			
	H_2O – аква	CO – карбоніл	En – етилендіамін	
	NH_3 – амін	NO_2 – нітро		
Катіонні ліганди	Рідко зустрічаються у складі комплексів.			
	N_2H_5^+ – гідразиній	NO_2^+ – нітроїлій	NO^+ – нітрозилій	

$K_2[Pt(NO_2)_2Cl_4]$ – калій динітритотетрахлороплатинат (IV)
 $[Co(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$ – гексаамінкобальт (III) гексаціаноферат (III)
 $[Co(NH_3)_4Br(H_2O)](NO_3)_2$ – бромоакватетраамінкобальт (III) нітрат
 $[PtClEn_4]SO_4$ – хлоротетраетилендіамінплатина (IV) сульфат

Префікси для позначення кількості лігандів.

Для лігандів з простою назвою використовують префікси, що походять від грецьких числівників: *ди(i)- (2), три- (3), тетра- (4), пента- (5), гекса- (6), гепта- (7), окта- (8), нона- (9)* тощо.

$K_4[SnF_8]$ – калій октафторостаннат (IV)

Якщо ліганд має складну назву, яка вже містить такі префікси-числівники, то використовують додаткові префікси *біс- (2), трис- (3)* тощо.

$[FeEn_3]Cl_3$ – *трис*(етилендіамін)ферум (III) хлорид

Назви місткових груп

Групи, що з'єднують два центри координації, позначають грецькою буквою μ (мю).

$K_4[(C_2O_4)_2Cr(OH)_2Cr(C_2O_4)_2]$ – калій ди- μ -гідроксотетраоксалатодихромат (III)

Геометричні ізомери

Геометричні ізомери комплексних сполук називають, додаючи префікс:

цис- – за умови сусідніх положень однакових лігандів;

транс- – за умови розміщення лігандів з протилежних боків відносно комплексоутворювача. Особливості будови геометричних ізомерів комплексних сполук буде розглянуто нижче.

Ізомерія комплексних сполук

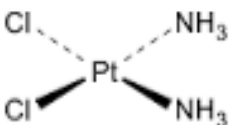
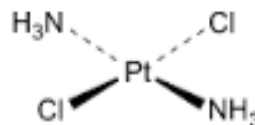
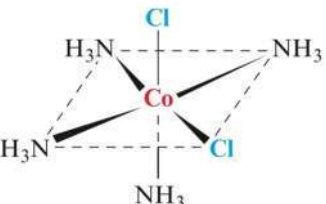
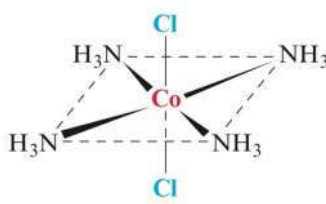
В хімії комплексних сполук поширене явище *ізомерії*. Ізомери – це речовини одного складу, які мають різну молекулярну будову і, відповідно, різні властивості (забарвлення, спектри поглинання, йонні властивості тощо). Розрізняють декілька видів ізомерії.

1. *Просторова (геометрична) ізомерія.* Спостерігається коли комплексоутворювач містить неоднорідні ліганди, які можуть займати різні положення навколо центрального атома. У *цис*-ізомерах однакові ліганди розміщуються один біля одного, в *транс*-ізомерах – один напроти одного.

Цис-транс ізомерія характерна для комплексів з квадратною та октаедричною просторовою будовою.

Слід пам'ятати, що кількість ізомерів, які відрізняються розміщенням лігандів, залежить від будови комплексу і кількості неоднакових лігандів. *Цис-транс* ізомерія неможлива для тетраедричних структур та для сполук з координаційними числами 2

і 3, оскільки в таких випадках при будь-якому просторовому розміщенні двох однакових лігандів навколо комплексоутворювача вони завжди будуть займати сусідні положення.

Комплекси з квадратною будовою (к.ч. = 4) діаміндихлороплатина (II) [Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂]	
	
<i>цис</i> -ізомер жовтогарячі кристали, добре розчинні у воді	<i>транс</i> -ізомер жовті кристали, малорозчинні у воді
Комплекси з октаедричною будовою (к.ч. = 6) тетрааміндихлорокобальт (III) [Co(NH ₃) ₄ Cl ₂] ⁺	
	
<i>цис</i> -ізомер зелені кристали	<i>транс</i> -ізомер червоні кристали

2. *Сольватна ізомерія (гідратна ізомерія, якщо розчинником є H₂O).* Зумовлена неоднаковим розподілом молекул розчинника між внутрішньою і зовнішньою сферами комплексної сполуки. Наприклад, комплексна сполука загального складу CrCl₃ 6H₂O має такі три ізомери:



[Cr(H₂O)₆]Cl₃
Фіолетові кристали

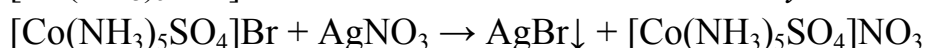
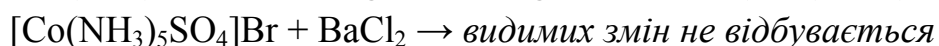
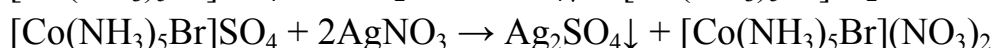
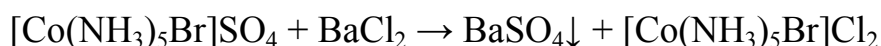


[Cr(H₂O)₅Cl]Cl₂ · 2H₂O
Блідо-зелені кристали

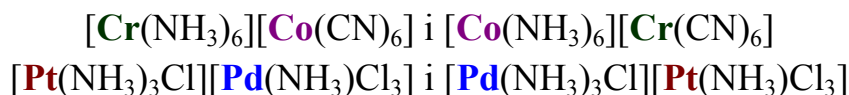


[Cr(H₂O)₄Cl₂]Cl · 2H₂O
Темно-зелені кристали

3. *Іонізаційна ізомерія.* Зумовлена різним розподілом аніонів між внутрішньою та зовнішньою сферами комплексної сполуки. Так, комплекс складу CoBrSO₄ 5NH₃ має два іонізаційних ізомери: [Co(NH₃)₅Br]SO₄ червоно-фіолетового кольору і [Co(NH₃)₅SO₄]Br червоного кольору. Для обох сполук координаційні ємності лігандів Br⁻ і SO₄²⁻ є однаковими і дорівнюють 1. Але ізомери розрізняються за своїми хімічними властивостями.

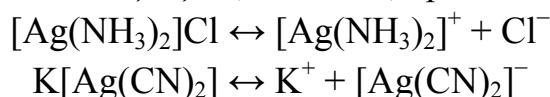


4. *Координаційна ізомерія*. Існує лише для поліядерних комплексів, коли різні комплексоутворювачі можуть «обмінюватися» своїми лігандами без зміни загального складу комплексної сполуки.

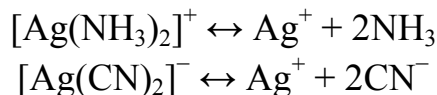


Стійкість комплексних сполук

Розчинні аніонні та катіонні комплексні сполуки у розбавлених водних розчинах найчастіше поведуть себе як сильні електроліти і піддаються електролітичній дисоціації, при якій внутрішня та зовнішня сфери існують у вигляді самостійних іонів. Такий процес називається *первинна дисоціація* і, зазвичай, проходить повністю. Наприклад:



Поряд з первинною дисоціацією дуже незначною мірою відбувається *вторинна дисоціація* – розклад внутрішньої сфери комплексу на окремі складові частинки (іони або нейтральні молекули):



Оскільки комплексний іон є надзвичайно слабким електролітом, вторинна дисоціація відбувається за законом діючих мас. Тому можна записати вираз константи рівноваги, яка для комплексних іонів називається *константою нестійкості*, у вигляді:

$$K_{\text{нест}} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = 6 \cdot 10^{-8}$$

$$K_{\text{нест}} [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}^-]^2}{[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]} = 10^{-22}$$

У виразі $K_{\text{нест}}$ величини $[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]$, $[\text{Ag}^+]$, $[\text{NH}_3]$, $[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]$ і $[\text{CN}^-]$ позначають молярні концентрації йонів (молекул).

Константа нестійкості є мірою міцності внутрішньої сфери. Чим менша величина $K_{\text{нест}}$, тим менша концентрація окремих йонів (молекул), що утворюють комплексний іон, у розчині та тим міцнішим є комплекс. Отже, $K_{\text{нест}}$ комплексу $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ є значно меншою у порівнянні з $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, тому він є більш стійким.

Іноді замість константи нестійкості використовують обернену їй величину – константу стійкості, $K_{\text{ст}}$.

$$K_{\text{ст}} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2} = \frac{1}{6 \cdot 10^{-8}} = 1,7 \cdot 10^7$$

Більшому значенню $K_{\text{ст}}$ відповідає більша концентрація комплексних іонів та менша концентрація окремих іонів (молекул), що утворюють комплексний іон, у розчині у стані рівноваги. Тобто комплекс з більшим значенням $K_{\text{ст}}$ є міцнішим.

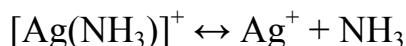
Процес дисоціації комплексних іонів є ступінчастим. На першій стадії відщеплюється лише одна молекула амоніаку:



Рівновага першого ступеня дисоціації характеризується виразом:

$$K_{\text{нест}1} = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = 6 \cdot 10^{-4}$$

На другій стадії відривається друга молекула амоніаку:



Даному процесу відповідає $K_{\text{нест}2}$ другого ступеня дисоціації:

$$K_{\text{нест}2} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+]} = 10^{-4}$$

Добуток констант нестійкості за першим та другим ступенями дисоціації дає загальну $K_{\text{нест}}$ комплексу в цілому:

$$K_{\text{нест}} = K_{\text{нест}1} \cdot K_{\text{нест}2} = 6 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-4} = 6 \cdot 10^{-8}$$

Деякі комплексні сполуки мають дуже нестійку внутрішню сферу і досить великі значення констант нестійкості. До таких сполук також належать подвійні солі, які у твердому стані та у висококонцентрованих розчинах мають координаційну структуру, а у розбавлених розчинах значною мірою розпадаються на йони.

Високостійкі комплекси		Нестійкі комплекси	
Комплекс	$K_{\text{нест}}$	Комплекс	$K_{\text{нест}}$
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$5 \cdot 10^{-39}$	$[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$5 \cdot 10^{-2}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	10^{-31}	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$
$[\text{HgEDTA}]^{2-}$	$1,6 \cdot 10^{-22}$	$[\text{Zn}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$

Таблиці з величинами констант нестійкості найбільш розповсюджених комплексів зазвичай наводяться у довідниках з хімії.

Хімічний зв'язок у комплексних сполуках

Для пояснення природи хімічного зв'язку в комплексних сполуках існує декілька сучасних теорій, які не містять протилежних тверджень та доповнюють одна одну, трактуючи однакові питання з різних точок зору.

Електростатична модель Коссея і Магнуса.

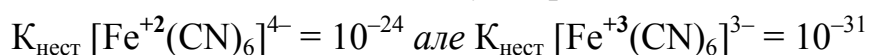
Ця теорія розглядає хімічний зв'язок у комплексних сполуках, виходячи із закону Кулона. При цьому припускається, що всі частинки у комплексному йоні є недеформованими кульками з певними зарядами і радіусами. Стейкий комплекс утворюється, коли сили притягування лігандів до комплексоутворювача зрівноважують сили відштовхування між лігандами. При збільшенні кількості лігандів сили відштовхування між ними починають переважати, і комплекс втрачає свою стійкість.

Електростатична теорія дозволяє оцінити стійкість комплексів та передбачити координаційні числа комплексоутворювачів і просторове розміщення лігандів. На основі кулонівської взаємодії заряджених частинок з урахуванням принципу найменшої енергії системи вдалося обчислити оптимальні значення координаційних чисел центрального атома. Також було доведено, що просторова будова комплексу залежить від величини координаційного числа.

Ступінь окиснення комплексоутворювача	Координаційне число комплексоутворювача
+1	1 або 2
+2	2 або 4
+3	4 або 5, або 6

Відповідно до закону Кулона *міцність комплексу зростає із збільшенням заряду комплексоутворювача і зменшенням радіусів лігандів*. Наприклад, для галогенідних комплексів Al^{3+} їх стійкість зменшується від $[AlF_4]^-$ до $[AlI_4]^-$, оскільки радіус лігандів збільшується у ряду $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$.

Встановлено, що *стійкість комплексів з однаковими лігандами тим більша, чим вищий ступінь окиснення має комплексоутворювач*.



Електростатична модель обґрунтувала взаємозв'язок між координаційними числами та природою лігандів. Оскільки сили відштовхування між однойменно зарядженими йонами більші, ніж між нейтральними лігандами, *координаційне число у комплексі з нейтральними лігандами завжди вище, ніж у комплексі з аніонними лігандами*.



Незважаючи на простоту і наочність, електростатична теорія має недоліки і не може пояснити:

- існування комплексів з комплексоутворювачем у нульовому ступені окиснення та нейтральними лігандами, як $[Fe^0(CO)_5]$ або $[Ca^0(NH_3)_6]$;
- більшу стійкість комплексів *4d*- і *5d*-металів порівняно з комплексами *3d*-металів;
- магнітні та оптичні властивості координаційних сполук.

Метод валентних зв'язків (ВЗ)

Теоретичні основи даного методу, що надали уявлення про гібридизацію електронних орбіталей атомів, були запропоновані американськими вченими-хіміками Лайнусом Полінгом і Джоном Слейтером у 1927-1934 рр. У застосуванні до комплексних сполук метод базується на декількох основних положеннях.

1. Між комплексоутворювачем і лігандом у комплексі виникає донорно-акцепторний (ДА) зв'язок, на утворення якого ліганди (донори електронів) надають свої неподілені електронні пари, а комплексоутворювач (акцептор електронів) – вакантні орбіталі.

Ліганд	Структура	Назва	Ліганд	Структура	Назва
F ⁻		флуорид	CN ⁻		ціанід
Cl ⁻		хлорид	SCN ⁻		тіоціанат
Br ⁻		бромід	H ₂ O		вода
I ⁻		йодид	CO		карбон (II) оксид
OH ⁻		гідроксид	NH ₃		амоніак


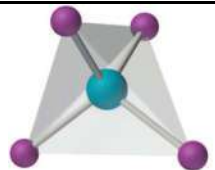

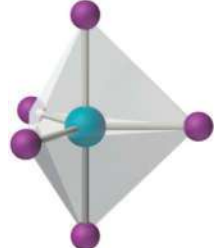
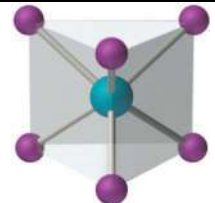
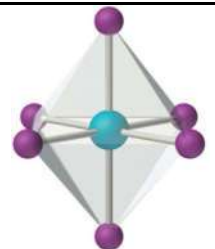
Міцність зв'язків залежить від величини області перекривання орбіталей – чим вона більша, тим стійкішим є комплекс.

При утворенні ДА зв'язку в катіоні NH ₄ ⁺ sp ³ -гібридизований атом нітрогену (1s ² 2s ² 2p ³) витрачає три одноелектронні орбіталі на сполучення з трьома атомами гідрогену за обмінним механізмом.	
Для утворення четвертого зв'язку атом нітрогену надає власну орбіталь з двома електронами (неподілену електронну пару), а йон Н ⁺ – вакантну орбіталь.	

Аналогічним чином побудований і комплекс [BF₄]⁻. Але в ньому донором електронної пари є ліганд – аніон F⁻, а акцептором – атом бору молекули BF₃ за рахунок вільної орбіталі на зовнішньому шарі.

Гібридизація атомних орбіталей – явище взаємодії вихідних орбіталей (s, p, d або f) атомів багатоатомної молекули з утворенням однакових за характеристиками (енергією, формою) орбіталей.	<p> s-орбіталь p-орбіталь ↓ або дві sp-орбіталі (окремо) дві sp-орбіталі (суміщені) </p>
---	---

2. Атомні орбіталі комплексоутворювача, що беруть участь в утворенні зв'язків, піддаються гібридизації, тип якої залежить від кількості, природи та електронної структури лігандів і яка, в свою чергу, зумовлює геометричну будову комплексу. Деякі приклади просторової будови комплексів, в залежності від типу гібридизації, наведено в таблиці.

Комплекс	Тип гібридизації орбіталей	Геометрична структура комплексу	
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	sp	лінійна	
$[\text{BeF}_4]^{2-}$	sp^3	тетраедр	
$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	dsp^2	квадрат	
$[\text{Cr}\{\text{N}(\text{CH}_3)_3\}_2\text{Cl}_5]$	dsp^3	тригональна біпіраміда	
$[\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]$	d^2sp^3	тригональна призма	
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	d^2sp^3	тетрагональна біпіраміда (октаедр)	

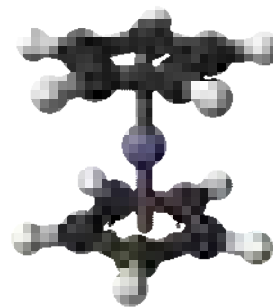
Наприклад, йони Pt^{2+} і Pt^{4+} у комплексах $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ і $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$ оточені різною кількістю лігандів і зазнають різної гібридизації. Тому комплекси мають різну геометричну будову: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ – квадратну за рахунок dsp^2 -гібридизації Pt^{2+} ; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$ – октаедричну за рахунок d^2sp^3 -гібридизації Pt^{4+} .

Комплекс	Електронна структура	Тип гібридизації орбіталей
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$		dsp^2
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$		d^2sp^3
		

3. Додаткове зміцнення комплексу забезпечується виникненням поряд із σ - σ зв'язками і π - π зв'язків. Це спостерігається у випадках, коли зайнята електронами

орбіталь комплексоутворювача перекривається з вакантною орбітальною лігандів – так звана π - π дативна взаємодія.

Яскравим представником комплексів з π -дативною взаємодією є *фероцен* – біс(циклопентадієніл) ферум (II) $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$. За структурою комплекс нагадує «сандвіч», в якому комплексоутворювач Fe^{2+} знаходиться між двома циклопентадієніл-аніонами на однаковій відстані від всіх атомів карбону. У фероцені здійснюється донорно-акцепторний зв'язок за рахунок вакантних орбіталей sp^3d^2 -гібридизованого атома феруму і шести p -електронних пар, які надаються атомами карбону двох циклопентадієнільних аніонів – по три p -електронні пари від кожного аніона. Отже, характерною ознакою π -комплексів є те, що в утворенні зв'язку між комплексоутворювачем і лігандами одночасно беруть участь p -електрони усього ліганда в цілому, а не окремого атома. Незвичайна електронна будова надає фероцену високу термічну стабільність (до 400 °C) та стійкість до дії кисню повітря (на відміну від інших сполук подібного складу).



4. Міцність і властивості комплексів значною мірою залежать від ступеня перекривання орбіталей комплексоутворювача і лігандів.

При утворенні октаедричних комплексів гібридизація може здійснюватися з використанням зовнішніх d -орбіталей або внутрішніх d -орбіталей. У першому випадку комплекси типу sp^3d^2 мають назву *зовнішньоорбітальні* або *високоспінові*, а комплекси типу d^2sp^3 – *внутрішньоорбітальні* або *низькоспінові*.

У високоспінових комплексах зв'язки утворюються більш віддаленими і менш щільними орбіталями, тому взаємодія комплексоутворювача з лігандами слабша, ніж у низькоспінових комплексах. Наприклад, у комплексі $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ катіон Co^{3+} зазнає внутрішньоорбітальної, а у комплексі $[\text{CoF}_6]^{3-}$ – зовнішньоорбітальної гібридизації. З цієї причини $[\text{CoF}_6]^{3-}$ більш реакційноздатний, йони F^- легко заміщується на інші ліганди.

5. Магнітні властивості комплексу пояснюються характером забудови орбіталей комплексоутворювача. *За наявності неспарених електронів* комплекс виявляє *парамагнітні властивості*, а якщо *всі електрони спарені*, комплекс – *діамагнітний*.

Парамагнетики – речовини з невеликою позитивною магнітною сприйнятливістю, які у зовнішньому магнітному полі намагнічуються вздовж поля і дещо підсилюють його. Тобто при накладанні зовнішнього сильного магнітного поля ці речовини мають тенденцію до протягування до магніту. До цих речовин належать Al, Pt, лужні та лужноземельні метали, їх сплави, O_2 , NO, MnO, FeCl_3 тощо.

Діамагнетики – речовини, які у зовнішньому магнітному полі створюють внутрішнє магнітне поле, орієнтоване у напрямку, проти зовнішнього поля. Тобто при накладанні зовнішнього сильного магнітного поля ці речовини відштовхуються від магніту. Діамагнетиками є інертні гази, N_2 , H_2 , Cu , Hg , Bi , Zn , Ag , Au , H_2O та інші. Живі організми також поведуть себе як діамагнетики, тому здатні до левітації у сильному магнітному полі.



За допомогою методу ВЗ розглянемо електронну структуру комплексів, утворених деякими йонами $3d$ -металів. При утворенні комплексу розподіл електронів на $3d$ -орбіталях може залишатися незмінним (як в ізольованому катіоні), або змінюватися (шляхом поєднання електронів у пари). Звільнені при цьому орбіталі піддаються гібридизації та беруть участь в утворенні σ - σ зв'язків з лігандами за ДА механізмом.

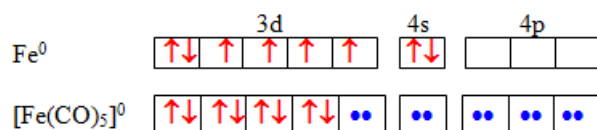
Йон (комплексний йон)	Забудова орбіталей комплексоутворювача	Тип гібридизації орбіталей	Геометрична структура комплексу								
Cu^+	<table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td style="text-align: center;">3d</td> <td style="text-align: center;">4s</td> <td style="text-align: center;">4p</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓</td> <td style="text-align: center;">□</td> <td style="text-align: center;">□ □ □</td> </tr> </table>	3d	4s	4p	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓	□	□ □ □				
3d	4s	4p									
↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓	□	□ □ □									
$[Cu(NH_3)_2]^+$	<table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td style="text-align: center;">3d</td> <td style="text-align: center;">4s</td> <td style="text-align: center;">4p</td> <td style="text-align: center;">4d</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑</td> <td style="text-align: center;">●●</td> <td style="text-align: center;">●● □ □</td> <td style="text-align: center;">□ □ □ □ □ □</td> </tr> </table>	3d	4s	4p	4d	↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑	●●	●● □ □	□ □ □ □ □ □	sp	Лінійна
3d	4s	4p	4d								
↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑	●●	●● □ □	□ □ □ □ □ □								
Zn^{2+}	<table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td style="text-align: center;">3d</td> <td style="text-align: center;">4s</td> <td style="text-align: center;">4p</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓</td> <td style="text-align: center;">□</td> <td style="text-align: center;">□ □ □</td> </tr> </table>	3d	4s	4p	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓	□	□ □ □				
3d	4s	4p									
↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓	□	□ □ □									
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	<table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td style="text-align: center;">3d</td> <td style="text-align: center;">4s</td> <td style="text-align: center;">4p</td> <td style="text-align: center;">4d</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑</td> <td style="text-align: center;">●●</td> <td style="text-align: center;">●● ●● ●●</td> <td style="text-align: center;">□ □ □ □ □ □</td> </tr> </table>	3d	4s	4p	4d	↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑	●●	●● ●● ●●	□ □ □ □ □ □	sp^3	Тетраедрична
3d	4s	4p	4d								
↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑	●●	●● ●● ●●	□ □ □ □ □ □								
Ni^{2+}	<table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td style="text-align: center;">3d</td> <td style="text-align: center;">4s</td> <td style="text-align: center;">4p</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">↑↓↑↓↑↓↑↑↑</td> <td style="text-align: center;">□</td> <td style="text-align: center;">□ □ □</td> </tr> </table>	3d	4s	4p	↑↓↑↓↑↓↑↑↑	□	□ □ □				
3d	4s	4p									
↑↓↑↓↑↓↑↑↑	□	□ □ □									
$[Ni(CN)_4]^{2-}$	<table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td style="text-align: center;">3d</td> <td style="text-align: center;">4s</td> <td style="text-align: center;">4p</td> <td style="text-align: center;">4d</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">↑↑↑↑↑↑↑↑↑●</td> <td style="text-align: center;">●●</td> <td style="text-align: center;">●● ●● □</td> <td style="text-align: center;">□ □ □ □ □ □</td> </tr> </table>	3d	4s	4p	4d	↑↑↑↑↑↑↑↑↑●	●●	●● ●● □	□ □ □ □ □ □	dsp^2	Квадратна
3d	4s	4p	4d								
↑↑↑↑↑↑↑↑↑●	●●	●● ●● □	□ □ □ □ □ □								
$[NiCl_4]^{2-}$	<table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td style="text-align: center;">3d</td> <td style="text-align: center;">4s</td> <td style="text-align: center;">4p</td> <td style="text-align: center;">4d</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑</td> <td style="text-align: center;">●●</td> <td style="text-align: center;">●● ●● ●●</td> <td style="text-align: center;">□ □ □ □ □ □</td> </tr> </table>	3d	4s	4p	4d	↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑	●●	●● ●● ●●	□ □ □ □ □ □	sp^3	Тетраедрична
3d	4s	4p	4d								
↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑	●●	●● ●● ●●	□ □ □ □ □ □								
Fe^{2+}	<table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td style="text-align: center;">3d</td> <td style="text-align: center;">4s</td> <td style="text-align: center;">4p</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">↑↓↑↑↑↑↑</td> <td style="text-align: center;">□</td> <td style="text-align: center;">□ □ □</td> </tr> </table>	3d	4s	4p	↑↓↑↑↑↑↑	□	□ □ □				
3d	4s	4p									
↑↓↑↑↑↑↑	□	□ □ □									
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	<table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td style="text-align: center;">3d</td> <td style="text-align: center;">4s</td> <td style="text-align: center;">4p</td> <td style="text-align: center;">4d</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">↑↑↑↑↑↑↑●●</td> <td style="text-align: center;">●●</td> <td style="text-align: center;">●● ●● ●●</td> <td style="text-align: center;">□ □ □ □ □ □</td> </tr> </table>	3d	4s	4p	4d	↑↑↑↑↑↑↑●●	●●	●● ●● ●●	□ □ □ □ □ □	d^2sp^3	Октаедрична
3d	4s	4p	4d								
↑↑↑↑↑↑↑●●	●●	●● ●● ●●	□ □ □ □ □ □								
$[FeF_6]^{4-}$	<table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td style="text-align: center;">3d</td> <td style="text-align: center;">4s</td> <td style="text-align: center;">4p</td> <td style="text-align: center;">4d</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">↑↑↑↑↑↑↑</td> <td style="text-align: center;">●●</td> <td style="text-align: center;">●● ●● ●●</td> <td style="text-align: center;">●● ●● □ □ □ □</td> </tr> </table>	3d	4s	4p	4d	↑↑↑↑↑↑↑	●●	●● ●● ●●	●● ●● □ □ □ □	sp^3d^2	Октаедрична
3d	4s	4p	4d								
↑↑↑↑↑↑↑	●●	●● ●● ●●	●● ●● □ □ □ □								
Fe^{3+}	<table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td style="text-align: center;">3d</td> <td style="text-align: center;">4s</td> <td style="text-align: center;">4p</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">↑↑↑↑↑</td> <td style="text-align: center;">□</td> <td style="text-align: center;">□ □ □</td> </tr> </table>	3d	4s	4p	↑↑↑↑↑	□	□ □ □				
3d	4s	4p									
↑↑↑↑↑	□	□ □ □									
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	<table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td style="text-align: center;">3d</td> <td style="text-align: center;">4s</td> <td style="text-align: center;">4p</td> <td style="text-align: center;">4d</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">↑↑↑↑↑↑↑●●</td> <td style="text-align: center;">●●</td> <td style="text-align: center;">●● ●● ●●</td> <td style="text-align: center;">□ □ □ □ □ □</td> </tr> </table>	3d	4s	4p	4d	↑↑↑↑↑↑↑●●	●●	●● ●● ●●	□ □ □ □ □ □	d^2sp^3	Октаедрична
3d	4s	4p	4d								
↑↑↑↑↑↑↑●●	●●	●● ●● ●●	□ □ □ □ □ □								

↑↓ - зайняті електронні орбіталі комплексоутворювача
 □ - вакантні електронні орбіталі комплексоутворювача
 ●● - неподілена електронна пара ліганда

Виходячи з забудови гібридизованих орбіталей комплексоутворювача, можна прогнозувати магнітні властивості комплексних сполук. Наприклад, у комплексах $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ і $[\text{FeF}_6]^{4-}$ наявні неспарені електрони, тому сполуки з такими комплексними йонами виявлятимуть парамагнітні властивості. І навпаки, сполуки, до складу яких входять комплексні йони $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ і $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, що мають виключно спарені електрони, є діамагнітними.

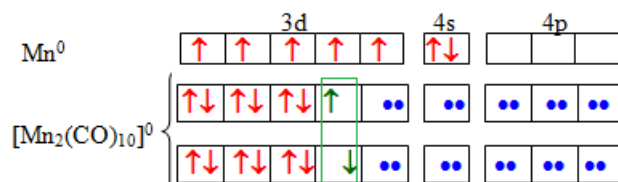
6. *Карбоніли металів.* Метод ВЗ дає можливість зрозуміти будову комплексів з нейтральними лігандами, як CO, NH_3 тощо. У карбонілах металів роль комплексоутворювачів відіграють атоми перехідних металів у ступені окиснення «0», а лігандів – нейтральні молекули CO.

Значення координаційного числа визначають за *правилом Сіджвіка*, відповідно до якого *при утворенні карбонільних комплексів навколо комплексоутворювача створюється стійка 18-ти електронна конфігурація ($18-e^-$)*, що складається з *s*-, *p*- і *d*-електронів центрального атома і лігандів. Наведемо приклад. Атом феруму (0), електронна структура якого описується формулою $[\text{Ar}]3d^64s^2$, має вісім валентних e^- . До $18-e^-$ конфігурації не вистачає $(18-8) = 10 e^-$, або п'яти електронних пар. Ці електронні пари центральний атом Fe^0 одержує від 5-ти молекул CO, кожна з яких є донором однієї електронної пари. В результаті отримуємо формулу пентакарбонілферуму (0) $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$.



Складніше пояснюється карбонільний комплекс кобальту (0). Центральному атому Co^0 з електронною конфігурацією $[\text{Ar}]3d^74s^2$ до стійкої структури не вистачає $(18-9) = 9 e^-$. Тоді кількість очікуваних лігандів CO дорівнює $9 / 2 = 4,5$. Оскільки кожна молекула CO може надавати атому кобальту тільки одну електронну пару, то спочатку утворюється нестійкий *комплексний радикал* $[\bullet\text{Co}(\text{CO})_4]$, який містить $17 e^-$, у тому числі неспарений e^- при атомі Co^0 . У таких випадках утворення $18-e^-$ конфігурації відбувається шляхом димеризації – сполучення двох комплексних радикалів $[\bullet\text{Co}(\text{CO})_4]$ зв'язком $\text{Co}-\text{Co}$ і утворенням *кластерного комплексу* $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$.

Отже, якщо атом металу (комплексоутворювач) містить непарну кількість e^- , то виникає *кластер* – комплексна сполука з двома комплексоутворювачами, між якими існує безпосередній зв'язок метал–метал. Окрім $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ таким чином утворюється також комплекс декакарбонілдиманган (0) $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$, що також належить до кластерів.



З розглянутих електронно-графічних схем видно, що практично всі карбонільні комплекси є діамагнітними речовинами, оскільки містять виключно спарені електрони.

Метод ВЗ також має окремі недоліки, зокрема:

- не розглядає комплексні сполуки з багатоцентровими зв'язками;
- не може передбачити оптичні властивості комплексних сполук (забарвлення, спектр поглинання), оскільки не враховує збуджений стан комплексоутворювача.
- не може пояснити, чому комплекси деяких металів, що побудовані у формі квадрата, мають достатню міцність і не переходять у більш симетричні тетраедричні комплекси.

Але взагалі розроблені теорії хімічних зв'язків в комплексних сполуках надають певні уявлення щодо особливостей їх утворення для передбачення найбільш вірогідної просторової будови та окремих властивостей комплексних сполук.

Енергія хімічного зв'язку в комплексних сполуках

При розгляді особливостей хімічного зв'язку в комплексних сполуках слід також зупинитися на міцності хімічних зв'язків, за участі яких відбувається утворення та існування комплексних сполук. Міцність хімічних зв'язків визначається енергією, яку необхідно застосувати для розриву 1 моль ($6,02 \cdot 10^{23}$ одиниць) хімічних зв'язків окремого типу. Нижче наведено основні типи зв'язків, що зустрічаються в хімічних сполуках.

Тип зв'язку		Енергія зв'язку, кДж/моль
Йонний		590 – 1051
Ковалентний		63 – 710
Металевий		113 – 347
Постійна диполь-дипольна взаємодія	Водневі зв'язки за участю флуору	< 42
	Водневі зв'язки без участі флуору	10 – 26
	Інші диполь-дипольні зв'язки	4 – 21
Диполь – наведений диполь		< 2
Дисперсійні (лондонівські) взаємодії (один з видів ван-дер-ваальсових взаємодій)		0,08 – 42

В комплексах, як і в хімічних сполуках іншого типу, енергія зв'язку безпосередньо пов'язана з довжиною цього зв'язку і просторовою будовою їх молекул. Наведемо приклад результатів розрахунку енергії хімічного зв'язку в аквакомплексах нікелю (II). В комплексному катіоні гексаакванікелю (II) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ з октаедральною просторовою будовою енергія зв'язку Ni–H₂O становить близько 300 кДж/моль. Зменшення кількості лігандів, як у випадку комплексу тетраакванікелю (II) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, що має тетраедричну або квадратну просторову будову, веде до зменшення впливу сил електростатичного відштовхування між лігандами, зменшення довжини зв'язку Ni–H₂O та збільшення його енергії, що дорівнює ~ 350 кДж/моль (кількісні показники енергії зв'язків розраховані з використанням енергії гідратації йонів Ni^{2+}). Тобто енергія ДА зв'язку знаходиться на рівні ковалентного зв'язку середньої сили.

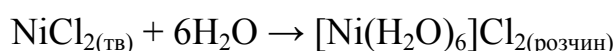
Утворення та руйнування комплексів

Питання щодо утворення та руйнування комплексних сполук зручніше розглядати окремо для комплексів, що містять різні за природою ліганди.

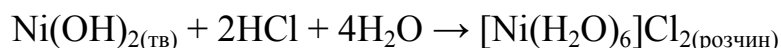
Аквакомплекси

Роль лігандів в аквакомплексах відіграють молекули H₂O. У водних розчинах майже всіх солей їх йони знаходяться у формі аквакомплексів.

Аквакомплекси утворюються при розчиненні твердих солей



або внаслідок будь-якої реакції у водному розчині, продуктом якої є сіль



Аквакомплекси є нестійкими та легко руйнуються при додаванні сполук, йони яких утворюють з комплексоутворювачем малорозчинний осад.



Перебіг цієї реакції зумовлений утворенням більш стійкої сполуки. Оцінити це можна порівнюючи значення рівноважної концентрації йонів комплексоутворювача в розчині комплексної сполуки та концентрації цього йона в насиченому розчині малорозчинної сполуки.

Припустимо, що концентрація комплексного йона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ і амоніаку в розчині складає 0,1 моль/л. З цих даних та $K_{\text{нест}}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ розраховуємо рівноважну концентрацію Cu^{2+} в розчині комплексу:

$$K_{\text{нест}}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 9,33 \cdot 10^{-13}; [\text{Cu}^{2+}] = \frac{9,33 \cdot 10^{-13} \cdot 0,1}{(0,1)^4} = 9,33 \cdot 10^{-10}$$

Рівноважну концентрацію Cu^{2+} в насиченому розчині CuS знаходимо, користуючись показником його добутку розчинності (ДР):

$$\text{ДР}(\text{CuS}) = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] [\text{Cu}^{2+}] = (\text{ДР}(\text{CuS}))^{0,5} = \sqrt{\text{ДР}(\text{CuS})} = \sqrt{4 \cdot 10^{-38}} = 2 \cdot 10^{-19}$$

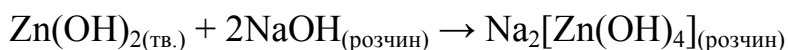
Порівнюючи отримані значення видно, що $[\text{Cu}^{2+}]$ з ДР(CuS) значно менше, ніж $[\text{Cu}^{2+}]$, розраховане з $K_{\text{нест}}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, тому за реакцією відбувається руйнування комплексу $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ та утворення осаду малорозчинного купрум (II) сульфід.

В іншому випадку, якщо концентрація йонів комплексоутворювача, що розрахована з показника ДР, дорівнює або перевищує концентрацію йонів, розраховану з наданих умов реакції та величини $K_{\text{нест}}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, то стабільність комплексного йону є достатньою для запобігання його руйнуванню та осадженню малорозчинної сполуки.

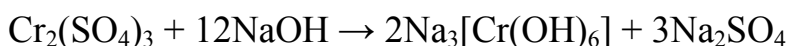
Гідроксокомплекси

Роль лігандів відіграють гідроксильні групи OH^- . Існують лише у лужному середовищі або твердому стані. Зазвичай добре розчинні сполуки (виключення – натрій гексагідроксостибат (V) $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, який в аналітиці використовують для ідентифікації йонів Na^+), нестійкі до нагрівання.

Гідроксокомплекси найчастіше отримують при розчиненні амфотерних основ у розчині лугу



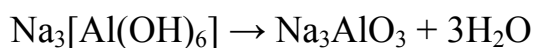
або при дії надлишку лугу на розчин солі амфотерного металу



Гідроксокомплекси руйнуються нейтральному та кислому середовищі



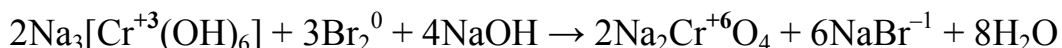
або при нагріванні



Руйнування може відбуватися за реакцією утворення малорозчинної сполуки



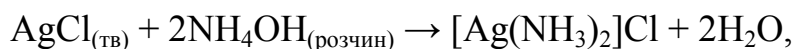
або при зміні ступеня окиснення комплексоутворювача



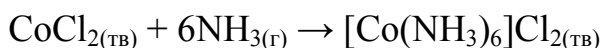
Аміакати

Лігандами є молекули амоніаку NH_3 . Зазвичай є стійкими комплексами.

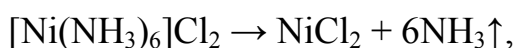
Одержують при взаємодії солей або гідроксидів металів з водним розчином амоніаку (NH_4OH)



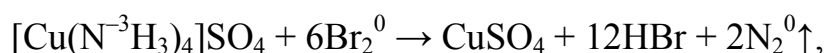
при дії газоподібним або рідким NH_3 на солі у кристалічному стані



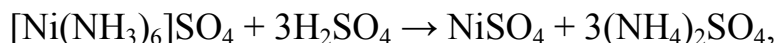
Руйнуються аміакати при нагріванні



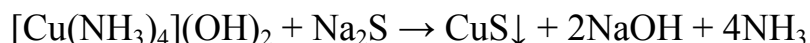
окисненні



дії кислот, що переводять молекулу NH_3 в йон NH_4^+ , який не містить неподілених електронних пар і не може бути лігандом



зв'язуванні комплексоутворювача у малорозчинну сполуку



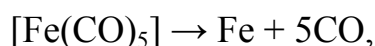
Карбоніли

Лігандами є молекули карбон (II) оксиду CO . За звичайних умов це кристалічні речовини чи леткі сполуки з низькими температурами плавлення та кипіння. Карбонільні комплекси, як правило, діамагнітні та дуже отруйні. Нерозчинні у воді, але добре розчинні в органічних розчинниках.

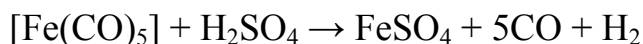
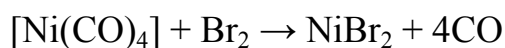
Карбонільні комплекси найчастіше одержують шляхом прямого синтезу



Руйнуються карбоніли металів при нагріванні



або взаємодії з галогенами чи кислотами

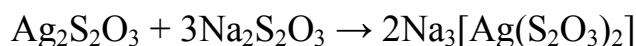
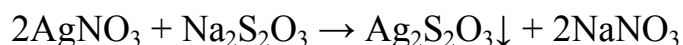


Ацидокомплекси

Лігандами є аніони неорганічних і органічних кислот. Найпоширеніша і неоднорідна група комплексних сполук.

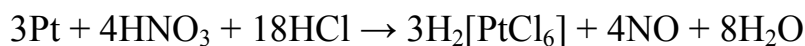
Відомо багато способів отримання комплексів цього типу:

- утворення осаду малорозчинної сполуки і подальше його розчинення в надлишку реагента



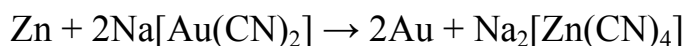
(ця реакція раніше використовувалася у фотографічному процесі)

- окисно-відновні реакції



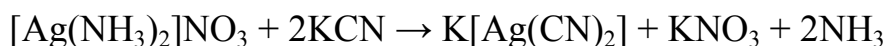
(гідроген гексахлороплатинат (IV) $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ – реагент на йони K^+ , Rb^+ та Cs^+)

- заміщення комплексоутворювача



(реакція застосовується у золотодобувній промисловості)

- заміщення лігандів за умови утворення більш міцнішого комплексу



Руйнування ацидокомплексів може відбуватися при заміщенні комплексоутворювача або лігандів, зв'язуванні комплексоутворювача у

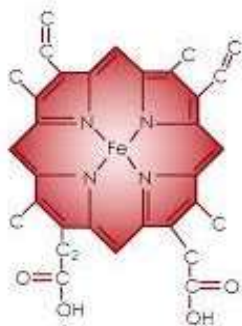
малорозчинну сполуку, протіканні окисно-відновних процесів (ці процеси вже були розглянуті на прикладі комплексних сполук іншого типу).

Практична значимість комплексів. Комплексні сполуки у нашому житті

Комплексні сполуки завдяки розмаїттю унікальних та корисних властивостей набули широкого розповсюдження у природі та всіх сферах нашого сучасного життя. З метою пізнання важливості комплексних сполук для природи та людства слід ґрунтовно окреслити основні їх функції та напрями їх практичного застосування.

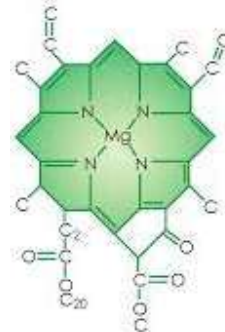
Природні та синтетичні біологічно активні комплекси

1. Природні комплексні сполуки відіграють дуже важливу роль в біологічних системах і роблять можливим існування живих організмів.



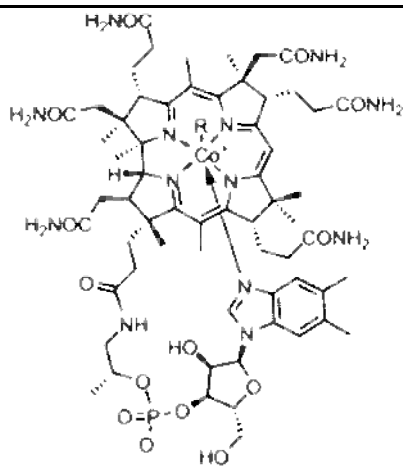
Гем

Хелатний комплекс феруму (II), що міститься у білковому комплексі *гемоглобіні* та відповідає за процеси дихання у живих організмах.



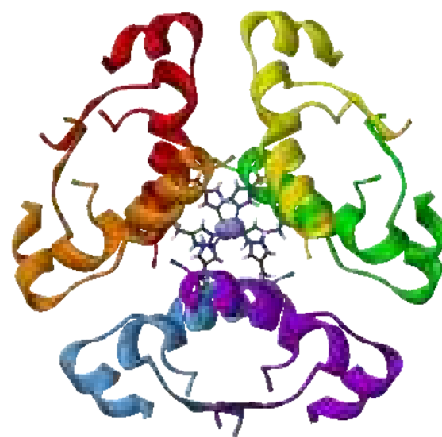
Хлорофіл

Хелатний комплекс магнію (II), який бере участь у процесі фотосинтезу рослин.



Вітамін B₁₂

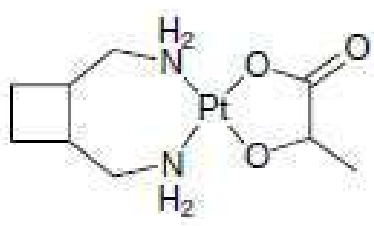
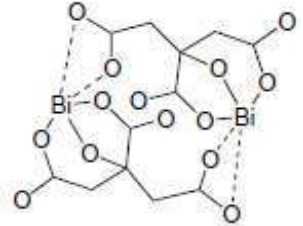
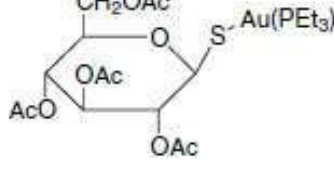
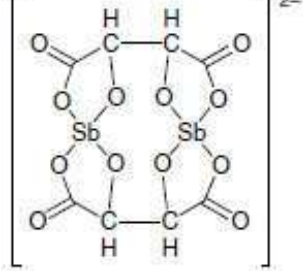
Хелатний комплекс кобальту (II), який в живому організмі відповідає за функціонування нервової системи, обмін речовин, кровотворення тощо.



Інсулін

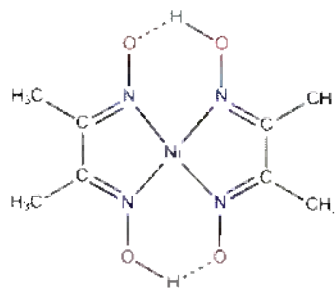

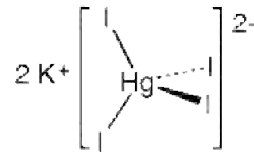
Білковий комплекс, що містить 6 коротколанцюгових поліпептидів, стабілізованих двома хелатними комплексами цинку (II). Інсулін є ключовою складовою багатьох обмінних процесів в організмі.

2. Синтетичні біологічно активні комплексні сполуки. Використовують як лікарські засоби, стимулятори росту, харчові домішки.

 <p style="text-align: center;"><i>Лобаплатин</i></p> <p>Біциклічний хелатний комплекс платини (II) – хімотерапевтичний протипухлинний препарат. Застосовується в клінічній практиці в Японії.</p>	 <p style="text-align: center;"><i>Де-Нол</i></p> <p>Біадерний комплекс вісмуту (III) використовують як протимікробний препарат для лікування хвороб сечостатевого шляху.</p>
 <p style="text-align: center;"><i>Ридаура</i></p> <p>Комплекс ауруму (I) використовують для лікування ревматоїдного артриту.</p>	 <p>Комплексні сполуки стибіуму мають високу проти паразитарну активність.</p>

Комплексні сполуки в промисловості

3. Хімічний аналіз металів. Велика кількість аналітичних методів базується на процесі комплексоутворення. Його застосування засновано на кардинальній зміні властивостей об'єкта, що аналізується (розчинність, оптичні, окисно-відновні або електричні властивості). При цьому або реагенти є комплексами, або об'єкт, що аналізується, трансформують в комплекс з подальшим його аналізом.

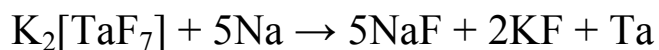
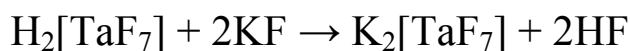
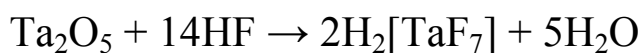
<p style="text-align: center;"><i>Біс(диметилгліоксим)нікель (II)</i></p> <p>Яскраво червоний малорозчинний комплекс використовується для якісної та кількісної (гравіметричний або фотометричний аналіз) ідентифікації іонів Ni^{2+}. Аналогічним чином можна визначити вміст катионів Pd^{2+}.</p>		
<p><i>Калій тетраіодомеркурат (II) (реактив Несслера)</i></p> <p>Застосовують для визначення вмісту амоніаку, органічних сполук-відновників (спиртів, альдегідів).</p>		

Комплекс (заміщений 8-гідроксихінолін)-Zn²⁺

Флуоресцентні властивості (здатність випромінювати світло під дією зовнішнього випромінювання певної довжини хвилі) цієї комплексної сполуки використовуються для ідентифікації цинку (II) в досліджуваних зразках.



4. Металургія. Комплексоутворення застосовують для розділення та очищення рідкісний та високоцінних металів (аурум Au, цирконій Zr, гафній Hf, тантал Ta, ніобій Nb, лантаніди, актиноїди тощо). Як приклад можна навести процес виділення танталу після збагачення руди до Ta₂O₅:



Переваги даного методу зумовлені неперервністю процесу, технологічною простотою, високим ступенем очищення цільової сполуки. За допомогою комплексоутворення також видобувають та розділюють надзвичайно небезпечні радіоактивні метали – уран U, торій Th і плутоній Pu.

5. Очищення промислових стоків від важких металів. В таких процесах використовують полімери специфічної структури (іонообмінні смоли), які здатні утворювати з іонами важких металів полімерні комплекси різної будови (залежно від функціональності іонообмінної смоли та природи металу).

6. Електролітичне осадження металів. Дуже часто результатом електролітичного осадження металів з їх простих солей є низькоякісне крихке покриття, що не надає виробу потрібних характеристик. При використанні комплексів як джерела металу вдається значно покращити міцність та щільність покриття, що забезпечує виробу захисні, декоративні та інші корисні властивості. Прикладом даного процесу є електролітичне покриття поверхонь тонким шаром золота з метою покращення провідності місця електричного з'єднання та стабільності його характеристик.

Катод: $4[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + 4e^- \rightarrow 4\text{Au} + 8\text{CN}^-$

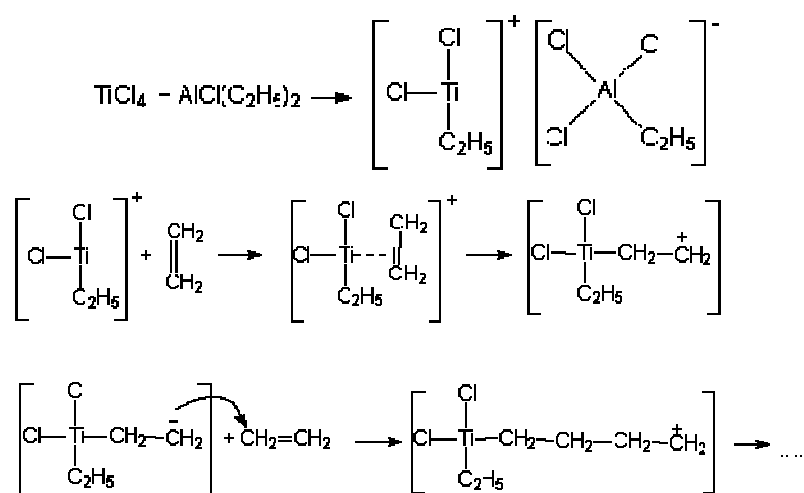
Анод: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4e^-$

Процес в цілому: $4[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Au} + 8\text{CN}^- + 4\text{H}^+ + \text{O}_2$



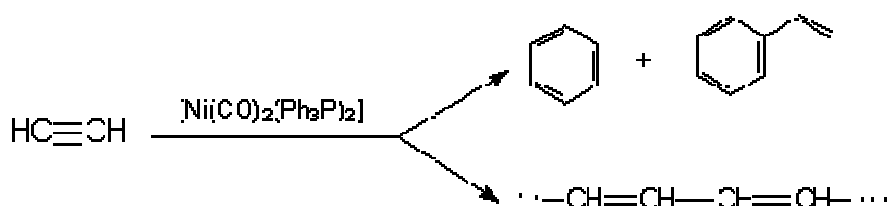
7. Каталізатори органічного синтезу. Комплексні сполуки мають велике значення для хімічної промисловості і використовуються як каталізатори в каталітичних процесах органічного синтезу, полімеризації тощо.

а) каталізатори полімеризації алкенів (каталізатори Циглера-Натта). Найбільш розповсюджені каталізатори мають склад $[\text{TiCl}_4][\text{Al}(\text{Alk})_m\text{Cl}_n]$ ($n+m=3$). Відомі каталізатори на основі хлоридів інших металів (ванадію, цирконію, гафнію тощо).



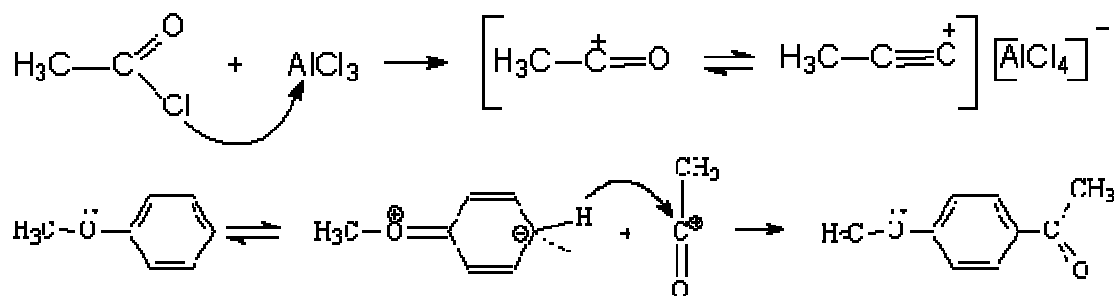
Винахід цих каталізаторів у 1954 р. дозволив зробити стрибок у промисловому виробництві полімерних матеріалів, надавши всьому світу широкі можливості застосування високомолекулярного поліетилену і поліпропілену (тара, пакування, інши вироби з них), окремих видів синтетичних каучуків.

б) каталізатори циклотримеризації та лінійної полімеризації алкінів (етину, його аналогів). Змінюючи будову каталізатора, можна одержувати різні хімічні продукти. Високий вихід полімерних продуктів можна отримати з каталізатором $[\text{Ni}(\text{CO})_2((\text{Et}_2\text{N})_3\text{P})_2]$.



в) каталізатори гідрування (приєднання H_2) та карбонілювання ненасичених сполук. Використовують карбонільні комплекси $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, $\text{H}[\text{Co}(\text{CO})_4]$.

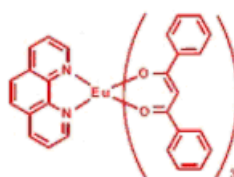
г) каталізатори ацилювання (алкілювання) органічних сполук (реакція Фріделя-Крафтса). Використовують комплекси AlCl_3 з алкілюючим (ацилюючим) реагентом (ангідриди, хлорангідриди органічних кислот).



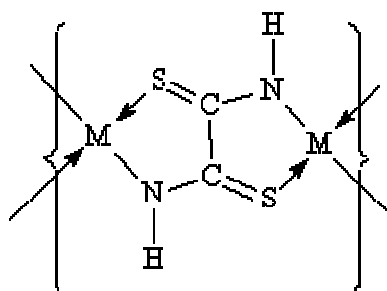
д) каталізатори гідратації (приєднання H_2O), окиснення та дегідрування (відщеплення H_2) вуглеводнів.

8. Лазерна техніка.

Люмінесцентні характеристики і висока стабільність β -дікетонатів лантаноїдів, як Eu, Lu, Er та інш.) робить їх перспективними для виготовлення нових типів органічних світло випромінюючих діодах (OLED).



9. Високоточна електроніка. За тривалий час дослідження комплексних сполук



в багатьох з них були виявлені напівпровідникові властивості. Але є й більш цікаві приклади. Зокрема, полімерні комплекси – дитіоамідати металів, структура яких забезпечує ефект спряження вздовж всього ланцюга, за температури 1-3 К переходять у надпровідний стан.

10. Серед інших напрямів застосування можна відмітити барвники тканин на основі комплексів металів (нафтоловий зелений), термо- та світлостабілізатори для полімерів (металоорганічні комплекси феруму, стануму тощо).

Таким чином розмаїття структури та властивостей комплексних сполук спонукає до їх більш детального вивчення з метою розширити власні знання, пізнати суть процесів, які відбуваються в оточуючому середовищі та живих організмах, та розібратися, чи дійсно природа неперевершена винахідниця і чарівниця, що надала відносно простим сполукам можливість (здатність) брати участь та керувати найскладнішими процесами навколо нас.

РОЗДІЛ 1

НЕОРГАНІЧНІ КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ. СИНТЕЗ ТА АНАЛІЗ

Завдання дослідження:

1. Ознайомитися з методиками синтезу неорганічних координаційних сполук на прикладі оксалатних комплексів. Навчитись розраховувати теоретичний та визначати фактичний вихід основного продукту.

2. Ознайомитися з основами титриметричного аналізу та основними розрахунками в об'ємному аналізі. Провести дослідження синтезованих комплексів на вміст оксалат-іонів та катіонів Феруму за допомогою метода окисно-відновного титрування.

3. Дослідити особливості електролітичної дисоціації координаційних сполук, встановити взаємозв'язок між будовою комплексу та йонною провідністю його розчину.

Робота №1

Синтез оксалатних комплексних солей

Техніка безпеки

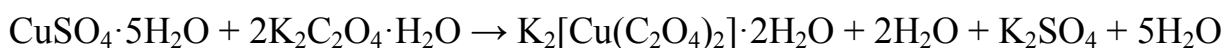
Нагрівання розчинів слід проводити дотримуючись загальних вимог техніки безпеки: використовувати лише термостійкий посуд – колби або стакани, об'єм розчину, що нагрівається не повинен перевищувати 2/3 номінального об'єму посуду. Нагрівання і кип'ятіння розчинів проводять повільно, забезпечуючи перемішування, щоб уникнути розбризкування рідини.

Змішування розчинів, що супроводжується виділенням газоподібних продуктів, слід проводити обережно, приливаючи один розчин до другого невеликими порціями, додаючи нову порцію лише після завершення виділення пухирців газу.

Ацетон та етанол – легкозаймисті рідини. При потраплянні на шкіру подразнюють її. Пари подразнюють слизову оболонку та органи дихання.

1.1. Приготування $K_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$

Хід реакції:



Посуд, матеріали і обладнання:

колба конічна 100 мл – 1 шт.

стакан хімічний 50 мл – 1 шт.

чашка Петрі – 1 шт

лійка Бюхнера – 1 шт.

скляна паличка

фільтрувальний папір

магнітна мішалка з підігрівом

охолоджувальна баня

Реактиви:

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – 6,2 г

$K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ – 10,0 г

етанол (95%) – 10 мл

ацетон – 10 мл

дистильована вода

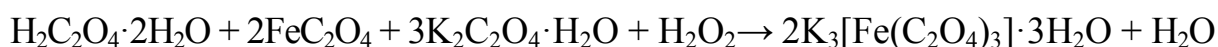
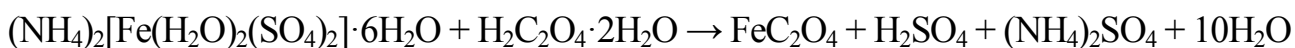
Виконання експерименту:

1. У конічній колбі об'ємом 100 мл приготувати розчин 10,0 г калій оксалату у 50 мл дистильованої води. На магнітній мішалці нагріти отриманий розчин до температури близько 90°C.
2. Паралельно приготувати розчин 6,2 г купрум (II) сульфату у 12 мл води, підігріти його до температури 90°C і швидко вилити у гарячий розчин калій оксалату при сильному перемішуванні. Охолодити отриманий розчин на льодяній бані протягом 15-30 хв.
3. Відфільтрувати кристали, що утворилися, і промити осад спочатку холодною водою (близько 12-15 мл), потім 10 мл етанолу і на завершення – 10 мл ацетону. Висушити осад на повітрі.
4. Висушений продукт зважити і розрахувати його вихід.

1.2. Приготування $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$

Хід реакції:

Приготування комплексної солі складається з двох окремих частин. Спочатку отримують ферум (II) оксалат, який потім перетворюють на $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ шляхом окиснення пероксидом водню у присутності калій оксалату.



Посуд, матеріали і обладнання:

колба конічна 200 мл – 1 шт.
стакан хімічний 200 мл – 1 шт.
стакан хімічний 100 мл – 2 шт.
стакан хімічний 50 мл – 2 шт.
лійка Бюхнера – 1 шт.
годинникове скло – 1 шт.
скляна паличка
фільтрувальний папір
магнітна мішалка з підігрівом
охолоджувальна баня

Реактиви:

$(NH_4)_2[Fe(H_2O)_2(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$ – 10,0 г
 $(K_2C_2O_4 \cdot H_2O)$ – 6,6 г
 $(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)$ – 7,7 г
6% р-н H_2O_2 – 17 мл
6М H_2SO_4
етанол (95%) – 20 мл
етанол (50%)
ацетон
дистильована вода

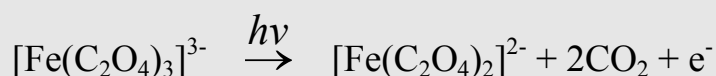
Техніка безпеки

Сульфатна кислота, H_2SO_4 , надзвичайно їдка речовина. Сильний окисник, обуглює органічні матеріали. Розчини сульфатної кислоти при потраплянні на шкіру та слизові оболонки спричинюють подразнення та опіки. При роботі з кислотою слід уникати розбризкування розчину і потрапляння кислоти на одяг, шкіру та в очі. Працювати з нею потрібно у спецодязі.

Виконання експерименту:

1. Приготувати розчин 10,0 г $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ у 30 мл води, підкисленої кількома краплями 6М сульфатної кислоти (кислота попереджує передчасне окислення феруму до Fe^{3+} киснем повітря). До отриманого розчину при перемішуванні додати розчин 6 г оксалатної кислоти у 50 мл дистильованої води. В результаті реакції утворюється ферум (II) оксалат жовтого кольору.
2. Повільно нагріти суміш до кипіння при постійному перемішуванні. Обережно злити рідину і промити утворений осад декілька разів методом декантації гарячою водою порціями по 25-30 мл, щоразу перемішуючи утворену суміш. На цьому етапі фільтрувати і сушити осад непотрібно.
3. До вологого ферум (II) оксалату додати розчин 6,6 г $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ у 18 мл води і нагріти суміш до температури близько 40°C . ПОВІЛЬНО І ДУЖЕ ОБЕРЕЖНО при постійному перемішуванні додати 17 мл 6% розчину H_2O_2 , контролюючи, щоб температура реакційної суміші залишалася на рівні 40°C .
4. Після того, як весь розчин гідроген пероксиду буде додано, підігріти реакційну суміш до кипіння і додати розчин 1,7 г оксалатної кислоти у 15 мл води, при цьому приблизно половину об'єму кислоти слід додати однією порцією, а решту – по краплях, контролюючи, щоб температура розчину не опускалася нижче точки кипіння. Після завершення реакції розчин профільтрувати для відділення нерозчинних часточок і додати до фільтрату 20 мл 95% етанолу. Накрити колбу годинниковим склом і відставити у темне місце до подальшої роботи.
5. Утворений осад з зелених кристалів відфільтрувати і промити спочатку 50% водним розчином етанолу, потім ацетоном, після чого просушити на повітрі.
6. Зважити отриманий осад і розрахувати вихід комплексної солі.

Отриманий комплекс слід зберігати у темному місці. Ця комплексна сіль є світлочутливою і реагує зі світлом за схемою



Для спостереження цього явища, невелику кількість солі помістити на годинникове скло і залишити біля вікна, відзначаючи зміни, що відбуваються з комплексом під дією сонячного світла.

1.3. Приготування $\text{K}_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Хід реакції:



Посуд, матеріали і обладнання:

колба конічна 200 мл – 1 шт.
стакан хімічний 200 мл – 1 шт.
стакан хімічний 50 мл – 1 шт.
лійка для фільтрування – 1 шт.
скляна паличка
фільтрувальний папір
магнітна мішалка з підігрівом
охолоджувальна баня

Реактиви:

Алюмінієва пудра – 1 г
6М КОН – 20 мл
 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 13 г
етанол (95%) – 50 мл
етанол (50%) – 20 мл
ацетон
дистильована вода

Техніка безпеки:

Гідроксид калію є їдкою речовиною, при потраплянні на шкіру та слизові оболонки викликає подразнення та спричинює хімічні опіки. Працювати з ним треба обережно, наважку брати лише за допомогою спеціального шпателя, в жодному разі не можна торкатися реактиву руками. Гідроксид натрію є дуже гігроскопічним, тому наважки слід брати швидко, а ємність з досліджуваною речовиною не слід залишати відкритою без необхідності.

Виконання експерименту:

1. 1 г алюмінієвої пудри помістити у колбу об'ємом 200 мл і залити 10 мл гарячої води. Додати (по краплях!!!) 20 мл 6М розчину КОН, щоб уникнути занадто бурхливого виділення водню. Після закінчення реакції нагріти розчин практично до кипіння щоб повністю розчинити металеві часточки.
2. Не зупиняючи нагрівання додати маленькими порціями розчин 13 г оксалатної кислоти у 100 мл води. Впродовж нейтралізації відбувається висадження гідратованого алюміній гідроксиду, однак після завершення додавання кислоти і обережного кип'ятіння цей осад розчиниться.
3. Охолодити розчин на льодяній бані і додати 50 мл 95% етанолу. Якщо відбулося виділення оливоподібних продуктів, реакційну суміш необхідно перемішати і потерти стінки колби скляною паличкою, щоб ініціювати кристалізацію.
4. Отриманий осад відфільтрувати і промити 20 мл льодяного 50% водного розчину етанолу, після чого промити невеликими порціями абсолютного етанолу. Висушити отриманий продукт на повітрі, зважити його і розрахувати вихід.

1.4. Приготування *цис*- і *транс*- ізомерів $\text{K}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

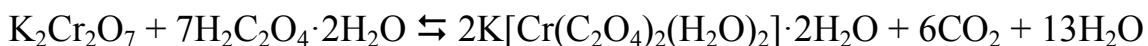
Цікаві факти

Комплекс *цис*- $\text{K}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у твердому стані має чітко виражених дихроїзм – при розсіяному денному світлі є практично чорним, тоді як при штучному освітленні його забарвлення стає насичено фіолетовим.

На відміну від *цис*-ізомера, *транс*- $\text{K}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ має рожеве з фіолетовим відтінком забарвлення і не проявляє дихроїзму.

1.4.1. *цис*-K[Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O

Хід реакції:



Посуд, матеріали і обладнання:

чашка Петрі (10 см) – 1 шт.
годинникове скло (> 10 см) – 1 шт.
скляна паличка або спатула
електроплитка

Реактиви:

K₂Cr₂O₇ – 4 г
H₂C₂O₄·2H₂O – 12 г
етанол (95%)
дистильована вода

Виконання експерименту:

1. Розтерти окремо в СУХИХ ступках 12 г оксалатної кислоти і 4 г калій дихромату. За допомогою ступки змішати отримані порошки до одержання однорідної тонкої суміші.
2. Змочити велику чашку Петрі (діаметром не менше 10 см) дистильованою водою, злити воду (не сушити!!!). Помістити суміш порошоків у чашку Петрі у вигляді компактної купки; порошки почнуть зволожуватися водою, що залишилася на поверхні чашки Петрі.
3. Накрити чашку Петрі з реакційною сумішшю великим годинниковим склом і повільно нагрівати на плитці. Невдовзі почнеться самовільна бурхлива реакція, що супроводжується спінюванням за рахунок пари і вивільнення CO₂. Суміш поступово перейде у рідкий стан і матиме вигляд сиропу з інтенсивним забарвленням.
4. Влити до гарячої рідини близько 20 мл 95% етанолу і продовжити обережне нагрівання. За допомогою скляної палички або спатули розтирати суміш ініціюючи кристалізацію. Вихід кінцевого продукту є кількісним і становить близько 9 г.

Якщо досягти затвердіння не вдалося необхідно додати ще порцію 20 мл 95% етанолу і продовжити розтирання суміші доки увесь продукт не матиме вигляд кристалічних гранул.

1.4.1. *транс*-K[Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O

Посуд, матеріали і обладнання:

колба конічна 300 мл – 1 шт.
стакан хімічний 50 мл – 1 шт.
годинникове скло – 1 шт.
лійка Бюхнера – 1 шт.
магнітна мішалка з підігрівом

Реактиви:

K₂Cr₂O₇ – 4 г
H₂C₂O₄·2H₂O – 12 г
етанол (95%) – 50 мл
дистильована вода

Виконання експерименту:

1. В колбі об'ємом не менше 300 мл розчинити 12 г оксалатної кислоти в мінімальній кількості киплячої води.
2. Паралельно розчинити 4 г калій дихромату в мінімальній кількості гарячої води і невеликими порціями додати до готового розчину оксалатної кислоти. **ОБЕРЕЖНО!!! – процес взаємодії калій дихромату і оксалатної кислоти є дуже активним.** Горло колби обережно накрити часовим склом до закінчення інтенсивної стадії реакції, що супроводжується виділення газуватих продуктів.
3. Після того, як весь розчин калій біхромату буде додано, вміст колби охолодити і залишити при кімнатній температурі у відкритому посуді для самовільного випаровування води.
4. Коли об'єм розчину зменшиться приблизно на 1/3 від початкового (це може тривати від 36 до 48 годин) відділити осад, що утворився, за допомогою лійки Бюхнера. Отримані кристали *транс*- $\text{K}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ промити декілька разів холодною водою і 95% етанолом і висушити на повітрі. Вихід продукту становить близько 6,5 г.

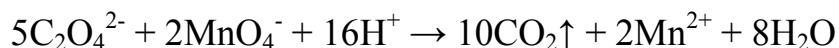
Робота №2

Визначення вмісту оксалат-іонів у комплексних сполуках

Хід реакції:

Взаємодія між оксалат-іонами, що мають відновні властивості, та перманганат-іонами, які є активними окисниками, відбувається за звичайних умов. Але міцний зв'язок між комплексоутворювачем та оксалат-іонами, як лігандами, в комплексній сполуці, суттєво зменшує швидкість відновлення оксалат-іонів та робить неможливим аналіз шляхом прямого титрування комплексної сполуки за звичайних умов. Отже, необхідною умовою успішного проведення експерименту є руйнування координаційної сполуки, що забезпечується додаванням ефективного руйнуючого агенту – сульфатної кислоти та нагріванням розчину комплексної солі до температур, близьких до температури кипіння.

Визначення вмісту оксалат-іонів в комплексній сполуці проводять за допомогою окисно-відновного або редокс-титрування. Стандартним розчином є розчин калій перманганату, який окиснює весь оксалат до CO_2 . Йонне рівняння цього процесу має вигляд:



Реакція проходить через утворення проміжного продукту – манган (IV) оксиду (MnO_2), присутність якого в розчині надає йому коричневого забарвлення. Надлишок оксалат-іонів в розчині відновлює MnO_2 до Mn^{2+} , що потребує додаткового часу і постійного перемішування. Якщо ж додавати розчин калій перманганату занадто швидко, не чекаючи відновлення Мангану до Mn^{2+} або не забезпечувати ретельне перемішування реакційного розчину, стехіометрію процесу (співвідношення сполук за рівнянням реакції) буде порушено і результати такого аналізу (так звана «перетитрована проба») не можуть братися до уваги в розрахунках. В такому випадку титрування слід повторити з новою наважкою досліджуваного зразка.

Посуд, матеріали і обладнання:

бюретка 25 мл – 1 шт.
колба конічна 250 мл – 3 шт.
піпетка 10 мл – 1 шт.
мірний циліндр 75 мл – 1 шт.
електроплитка
аналітичні ваги

Реактиви:

зразок для аналізу
0,1 н. стандартний розчин KMnO_4
6М H_2SO_4
дистильована вода

Техніка безпеки

Калій перманганат, KMnO_4 – сильний окисник. Потрапляння твердої речовини на органічні матеріали може викликати пожежу. Розчини можуть пошкоджувати одяг та інші матеріали, тому працювати потрібно обережно та у спецодезі.

Сульфатна кислота, H_2SO_4 , надзвичайно їдка речовина. Сильний окисник, обвуглює органічні матеріали. Розчини сульфатної кислоти при потраплянні на шкіру та слизові оболонки спричинюють подразнення та опіки. При роботі з кислотою слід уникати розбрикування розчину і потрапляння кислоти на одяг, шкіру та в очі. Працювати з нею потрібно у спецодезі.

Виконання експерименту:

1. На аналітичних вагах взяти наважку досліджуваної комплексної солі в межах 0,1000 – 0,1500 г і помістити в конічну колбу. Додати до наважки 10 мл 6М сульфатної кислоти, за необхідності вміст колби підігріти до повного розчинення комплексу.
2. Заповнити бюретку стандартним розчином калій перманганату, встановити рівень розчину в бюретці на нульовій поділці за верхнім меніском.
3. Розбавити розчин досліджуваної комплексної сполуки 75 мл дистильованої води і нагріти розчин до температури 80 – 90 °С.
4. Гарячий розчин комплексної солі титрувати стандартним розчином KMnO_4 при постійному перемішуванні. Кінцеву точку титрування встановлюють за появою рожевого забарвлення.

Слід пам'ятати, що деякі іони, що входять до складу комплексних сполук можуть змінювати забарвлення розчину в кінцевій точці титрування. Так, розчин комплексної солі, до складу якої входить Ферум (III), в кінцевій точці титрування матиме персикове забарвлення, яке утворюється внаслідок змішування рожевого кольору розчину KMnO_4 і жовтого кольору, властивого розчинам, що містять Fe^{3+} .

5. Записати об'єм розчину калій перманганату, витрачений на титрування досліджуваного зразка в таблицю.
6. Повторити визначення вмісту оксалат-іонів ще двічі.
7. Розрахувати вміст оксалат-іонів (мас.%) за формулою:

$$w = \frac{0,1 \cdot V \cdot E_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}}{m} \cdot 100\%$$

де 0,1 – нормальність стандартного розчину KMnO_4 ,

V – середній об'єм розчину KMnO_4 , витрачений на титрування, л

$E_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}$ – молярна маса еквівалента оксалат-іонів, г/моль

m – середня маса наважки комплексної солі, г

Оскільки кожен оксалат-іон в реакції окиснення віддає 2 електрони, молярна маса еквіваленту становить $\frac{1}{2}$ від молярної маси оксалат-іону

$$E_{C_2O_4^{2-}} = 1/2 M_{C_2O_4^{2-}} = \frac{88}{2} = 44 \text{ г/моль}$$

8. Заповнити таблицю, зробити висновки щодо відповідності експериментально визначеного вмісту оксалат-іонів його теоретичному значенню.

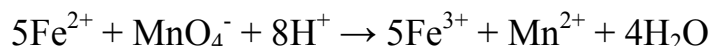
№ зразка	Маса наважки, г	Середня маса наважки, м, г	Об'єм р-ну KMnO ₄ , витрачений на титрування, мл	Середній об'єм р-ну KMnO ₄ , витрачений на титрування, V, мл	Вміст оксалат-іонів, мас. %
1					
2					
3					

Робота №3

Визначення вмісту Феруму у комплексній солі $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$

Хід реакції:

До складу комплексу $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ входить Ферум (III), що має максимальний ступінь окиснення. Тому, в ході аналізу Fe^{3+} спочатку відновлюють до Fe^{2+} , кількість якого і визначають за допомогою окисно-відновного титрування стандартним розчином калій перманганату. Йонне рівняння цього процесу має вигляд:



Посуд, матеріали і обладнання:

бюретка 25 мл – 1 шт.

колба конічна 250 мл – 3 шт.

піпетка 10 мл – 1 шт.

мірний циліндр 75 мл – 1 шт.

піпетка Пастера (або медичний шприц)

лійка для фільтрування – 1 шт.

електроплитка

аналітичні ваги

Реактиви:

зразок $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ для аналізу

стандартний розчин $KMnO_4$

3% розчин $KMnO_4$

6М H_2SO_4

Zn (порошок)

дистильована вода

Техніка безпеки

Калій перманганат, $KMnO_4$ – сильний окисник. Потрапляння твердої речовини на органічні матеріали може викликати пожежу. Розчини можуть пошкоджувати одяг та інші матеріали, тому працювати потрібно обережно та у спецодязі.

Сульфатна кислота, H_2SO_4 , надзвичайно їдка речовина. Сильний окисник, обуглює органічні матеріали. Розчини сульфатної кислоти при потраплянні на шкіру та слизові оболонки спричинюють подразнення та опіки. При роботі з кислотою слід уникати розбризкування розчину і потрапляння кислоти на одяг, шкіру та в очі. Працювати з нею потрібно у спецодязі.

Виконання експерименту:

1. На аналітичних вагах взяти наважку досліджуваної комплексної солі в межах 0,600 – 0,700 г і помістити в колбу. Додати до наважки 25 мл дистильованої води і 10 мл 6М сульфатної кислоти. Вміст колби підігріти для забезпечення повного розчинення комплексу.
2. Щоб позбутися оксалат-іонів, досліджуваний розчин необхідно нагріти практично до кипіння і додати по краплях 3% розчин $KMnO_4$ за допомогою піпетки Пастера або медичного шприца при постійному перемішуванні поки розчин не набуде постійного рожевого або коричневого забарвлення.

Розчин калій перманганату слід додавати повільно, щоб уникнути надлишку окисника. На це може знадобитися декілька мілілітрів розчину калій

перманганату, точний об'єм фіксувати не потрібно, але його можна взяти до уваги при підготовці до аналізу паралельних проб досліджуваної комплексної солі.

3. Підігріти отриманий розчин до кипіння, зняти колбу з електроплитки і перенести на магнітну мішалку, встановлену у витяжній шафі. ОБЕРЕЖНО додати 4 г порошкоподібного цинку і перемішати вміст колби для уникнення розбризкування. Розчин повинен змінити забарвлення від коричневого до жовтого, і врешті стане повністю безбарвним внаслідок відновлення цинком Fe^{3+} комплексної солі до Fe^{2+} .

Перш ніж продовжувати подальшу роботу слід дочекатися повного знебарвлення розчину, що свідчатиме про повне перетворення Fe^{3+} на Fe^{2+} . За необхідності можна додати невелику порцію порошку Zn, проте слід уникати додавання великого надлишку цинку.

4. Після повного знебарвлення досліджуваного розчину його слід ШВИДКО відфільтрувати від залишків нерозчиненого цинку. Колбу, в якій проводили відновлення Феруму слід декілька разів ретельно сполоснути дистильованою водою, зливаючи її до фільтрату через той самий фільтр, за допомогою якого відфільтровували залишки цинку.
5. Заповнити бюретку стандартним розчином калій перманганату, встановити рівень розчину в бюретці на нульовій поділці за верхнім меніском. За необхідності перед титруванням досліджуваний розчин підігріти до кипіння.
6. Титрувати досліджуваний розчин стандартним розчином $KMnO_4$ при постійному перемішуванні, уникаючи помутніння і поступово зменшуючи швидкість додавання стандартного розчину. Окиснення Fe^{2+} супроводжується появою жовтого забарвлення. Кінцеву точку титрування встановлюють за зміною забарвлення від жовтого до персикового, який не зникає протягом 20-30 с. Записати об'єм розчину калій перманганату, витрачений на титрування досліджуваного зразка в таблицю.
7. Повторити процедуру, описану в пп. 1-6 для ще двох проб досліджуваної солі.
8. Розрахувати вміст Феруму за формулою:

$$w = \frac{0,1 \cdot V \cdot E_{Fe^{2+}}}{m} \cdot 100\%$$

де 0,1 – нормальність стандартного розчину $KMnO_4$,

V – середній об'єм розчину $KMnO_4$, витрачений на титрування, л

$E_{Fe^{2+}}$ – молярна маса еквівалента катіонів Fe^{2+} , г/моль

m – середня маса наважки комплексної солі, г

Оскільки кожен катіон Fe^{2+} в реакції окиснення віддає 1 електрон, молярна маса його еквіваленту дорівнює молярній масі Феруму і становить 55,85 г/моль.

9. Заповнити таблицю, зробити висновки щодо відповідності експериментально визначеного вмісту катіонів Феруму його теоретичному значенню.

№ зразка	Маса наважки, г	Середня маса наважки, m, г	Об'єм р-ну KMnO_4 , витрачений на титрування, мл	Середній об'єм р-ну KMnO_4 , витрачений на титрування, V, мл	Вміст Феруму, мас. %
1					
2					
3					

Робота №4

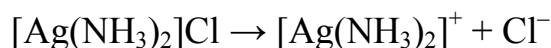
Дослідження молярної провідності розчинів координаційних сполук

Загальні відомості:

Молярною провідністю називають питому провідність 1 мл розчину, що містить 1 моль електроліту. Одним з основних факторів, що впливають на величину молярної провідності є кількість іонів, що утворюються внаслідок дисоціації електроліту в розчині. Для більшості простих йонних сполук, здатних до повної дисоціації у розбавлених розчинах, визначення кількості йонів в одному молі речовини не викликає питань. Так, наприклад, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ буде дисоціювати з утворенням трьох іонів: одного катіону Ca^{2+} і двох нітрат-аніонів NO_3^- . Проте слід пам'ятати, що це правило виконується лише для дуже розбавлених розчинів сильних електролітів, а збільшення концентрації розчину суттєво знижує ступінь дисоціації.

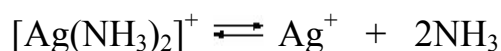
Для комплексних сполук перехідних металів ситуація є дещо складнішою. Адже кожен іон, що входить до складу комплексу, може бути як частиною внутрішньої сфери, так і бути протиіоном.

Йони зовнішньої сфери з'єднані з внутрішньою сферою (комплексом) йоним зв'язком, тому в водних розчинах комплексні солі дисоціюють практично повністю як сильні електроліти, наприклад:



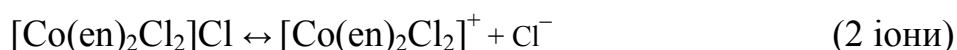
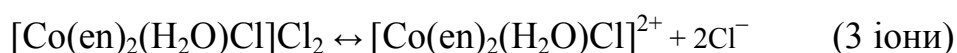
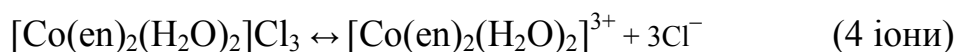
Цей процес називається *первинною дисоціацією* (вона відбувається миттєво і до кінця).

Внутрішня сфера комплексу також здатна розпадатися на комплексоутворювач і ліганди, наприклад:



Цей процес називають *вторинною дисоціацією*, який аналогічний дисоціації слабких електролітів.

Передбачити до складу якої сфери, внутрішньої чи зовнішньої, бути входить конкретний іон часто буває неможливо. Так, октаедральний комплекс Кобальту загального складу $\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_3$ (en – етилендіамін) у водному середовищі може мати три різні структури, первинна дисоціація яких буде проходити з утворенням різної кількості іонів:



Експериментальним шляхом, порівнюючи молярну провідність розчинів досліджуваної сполуки і відомої іонної сполуки можна визначити кількість іонів,

що утворюються в розчині досліджуваної сполуки. В таблиці наведено інтервали значень молярної провідності водних розчинів, що містять від 2 до 5 іонів при температурі 25°C.

Кількість іонів	Молярна провідність ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$)
2	118 – 131
3	235 – 273
4	408 – 435
5	~ 560

Хід досліду:

Молярна провідність, σ_m , розчину визначається як відношення питомої провідності, k , розчину до кількості молей розчиненої речовини в 1 мл розчину. Для розчину з відомою молярною концентрацією (моль/л) можна записати:

$$\sigma_m = \frac{1000 \cdot k}{M},$$

де k – питома провідність досліджуваного розчину, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$

M – молярність досліджуваного розчину.

В свою чергу, питома провідність розчину визначається як добуток:

$$k = K \cdot \sigma,$$

де K – константа вимірювальної комірки (співвідношення відстані між електродами та площею поперечного перерізу розчину, що знаходиться між електродами), см^{-1}

σ – експериментальне значення провідності, Ом^{-1}

Константу для кожної вимірювальної комірки визначають шляхом вимірювання провідності стандартного розчину з відомою питомою провідністю. Стандартом, як правило, є 0,0200 М розчин КСl, питома провідність якого при 25°C становить 0,002768 $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Посуд, матеріали і обладнання:

стакан хімічний 50 мл – 4 шт.

колба мірна 100 мл – 4 шт.

піпетка 10 мл – 4 шт.

аналітичні ваги

іономер з електродом і термодатчиком

Реактиви:

зразки комплексних солей для аналізу

КСl (ч.д.а.)

дистильована вода

Техніка безпеки

Комплекс вимірювання провідності (іономер з електродом і термодатчиком) – електричний високочутливий прилад, який потребує обережності при його використанні. Робота з ним потребує чіткого дотримання інструкції по роботі з приладом.

Виконання експерименту:

Всі вимірювання проводять тим самим електродом, для якого було встановлено константу вимірювальної комірки. Перед кожним наступним вимірюванням електрод необхідно ретельно промити дистильованою водою.

А. Визначення константи вимірювальної комірки

1. Для приготування 0,02 М розчину КСІ на аналітичних вагах взяти точну наважку 0,1491 г калій хлориду і розчинити у 100 мл дистильованої води за допомогою мірної колби.
2. В чистий сухий хімічний стакан налити 20-30 мл 0,0200 М розчину КСІ. Рівень рідини стакані повинен бути достатнім для забезпечення правильної роботи електрода. За необхідності об'єм вимірювального розчину можна збільшити.
3. Виміряти температуру і провідність стандартного 0,0200 М розчину КСІ. Розрахувати константу комірки, визначивши з довідкової літератури питому провідність стандартного розчину, відповідно до його температури.

$$K = \frac{k}{\sigma},$$

де k – питома провідність стандартного розчину КСІ при температурі експерименту, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$

σ – експериментальне значення провідності стандартного розчину КСІ, Ом^{-1}

Б. Визначення кількості іонів в розчинах комплексних солей.

1. Приготувати 0,001 М розчини комплексних сполук, відібраних для аналізу. Наважки досліджуваних сполук слід брати за допомогою аналітичних ваг, розчини готувати в мірних колбах відповідного номінального об'єму.
2. В чистий сухий хімічний стакан налити 20-30 мл досліджуваного розчину. Рівень рідини стакані повинен бути достатнім для забезпечення правильної роботи електрода. За необхідності об'єм вимірювального розчину можна збільшити.
3. Виміряти провідність досліджуваного розчину, розрахувати його молярну провідність.

$$\sigma_m = \frac{1000 \cdot K \cdot \sigma}{M} = \frac{1000 \cdot K \cdot \sigma}{0.001}$$

де K – константа вимірювальної комірки, визначена у попередньому досліді, см^{-1}

M – молярність досліджуваного розчину (0,001 моль/л)

σ – експериментальне значення провідності досліджуваного розчину, Ом^{-1}

4. За допомогою довідкової таблиці, наведеної вище, визначити кількість іонів, утворених в результаті дисоціації досліджуваної солі.
5. Заповнити таблицю, зробити висновки щодо відповідності отриманих експериментально значень бруто-формулі досліджуваних солей.

Досліджувана сполука	Провідність розчину, Ом ⁻¹	Молярна провідність розчину, моль ⁻¹ ·Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	Кількість іонів в розчині

РОЗДІЛ 2

ПРИРОДНІ КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ.

КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ З ЛІГАНДАМИ ПРИРОДНОГО ПОХОДЖЕННЯ

Завдання дослідження:

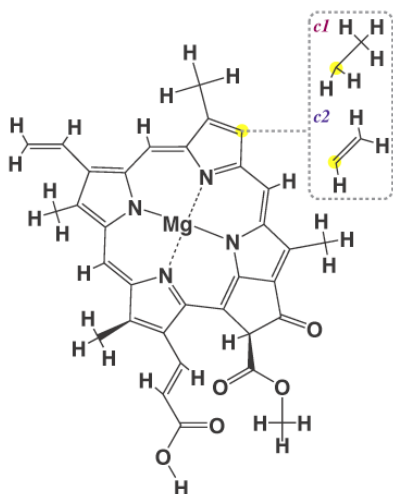
1. Дослідити роль природних координаційних сполук в оточуючому середовищі.
2. Ознайомитись з основами тонкошарової хроматографії та навчитись застосовувати її для виділення та аналізу природних комплексних сполук.
3. Отримати уявлення про комплексні сполуки, що містять органічні ліганди природного походження. Ознайомитися з їх практичним значенням для промисловості та повсякденного життя.

Робота №5

Застосування тонкошарової хроматографії для дослідження ліпофільних пігментів рослин

Загальні відомості:

Серед розмаїття природних комплексних сполук рослинного походження чільне місце посідає всім відомий *хлорофіл* (з грец. *chloros* – зелений і *phyllon* – лист) – зелений пігмент рослин, який зумовлює їх приналежність до окремого зеленого царства. Хлорофіл забезпечує перебіг одного з найбільш розповсюджених процесів на Землі, що зумовлює кругообіг Вуглецю, Кисню та інших елементів і є матеріальною та енергетичною основою всього живого на планеті – фотосинтезу. Фотосинтезом називають процес утворення зеленими рослинами і деякими бактеріями органічних речовин з використанням енергії сонячного світла, що відбувається за участі пігментів (у рослин – хлорофілів). Фотосинтез вищих рослин і водоростей є єдиним джерелом атмосферного кисню.



За своєю хімічною будовою хлорофіл є комплексною сполукою – похідною порфіринів (тетрапіролів), з центральним атомом Магнію.

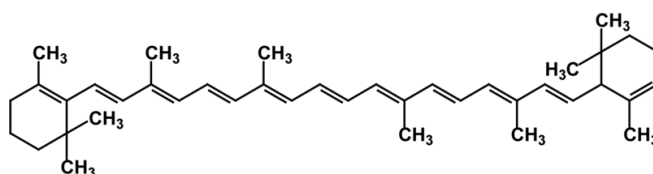
В клітинах всіх вищих рослин є лише дві форми хлорофілу – зелений з синюватим відтінком *хлорофіл a* і зелений з жовтуватим відтінком *хлорофіл b*. Бурі водорості, крім того, містять *хлорофіл c*, а червоні – *хлорофіл d*. Спиртовий розчин хлорофілу має блакитнувато-зелений колір з темно-червоною флуоресценцією (*хлорофіл a*) або колір від зеленого до жовто-зеленого з червоною флуоресценцією (*хлорофіл b*). Таким чином можна ідентифікувати хлорофіли. При взаємодії зі слабкою кислотою вилучений хлорофіл утворює сполуку *феофітин*, в якого атом магнію в

центрі молекули заміщений на два атоми водню, що веде до втрати зеленого забарвлення.

Хлорофіл не є єдиним барвником, що надає забарвлення рослинам. Крім хлорофілу в рослинних клітинах частіше за все зустрічаються червоні та сині антоціани, жовті флавоноїди, жовто-помаранчеві каротиноїди і темні – меланіни. Ліпофільні екстракти рослинної сировини є сумішшю пігментів, основними з яких є хлорофіли та каротиноїди.

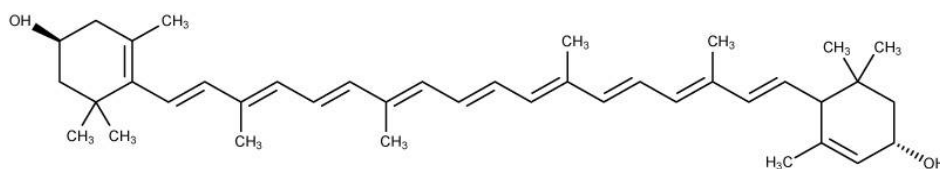
Каротиноїди. Каротиноїди (з лат. *carota* – морква і грец. *eidos* – вид) – природні органічні пігменти, які утворюються в процесі фотосинтезу в бактеріях, грибах, водоростях і вищих рослинах. Каротиноїди містяться практично в усіх органах рослин – в квітках, листі, плодах і насінні. Каротиноїди нерозчинні у воді, але добре вилучаються з пластид органічними розчинниками (бензин, спирт).

Каротин – жовто-помаранчевий пігмент, ненасичений вуглеводень з групи каротиноїдів. Емпірична формула каротину $C_{40}H_{56}$. Він міститься в листі всіх рослин, корені

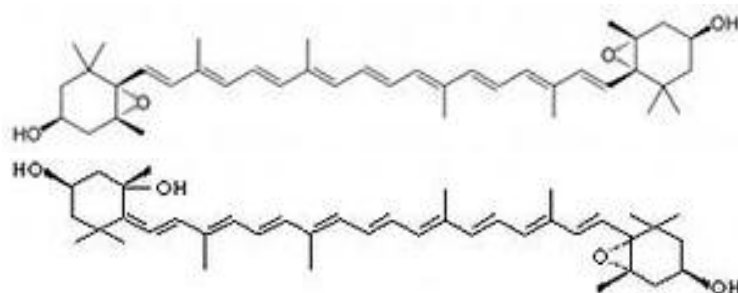


моркви, плодах шипшини та ін. Є провітамінном вітаміну А. Розрізняють два основні ізомери каротину: α -каротин і β -каротин. β -Каротин зустрічається в жовтих і помаранчевих плодах і в зеленому листі (морква, гарбуз, томати, зелений горошок, шпинат, салат та ін.). α -Каротин, як правило, є супутником β -каротину і в значних кількостях міститься в червоній пальмовій олії і в листі деяких сортів чаю.

Ксантофіли. Ксантофіли (з грец. *xanthós* – жовтий і *phýllon* – лист) – кисневмісні каротиноїди; головна складова частина жовтих пігментів в листі, квітах, плодах і бруньках вищих рослин, а також багатьох водоростей і мікроорганізмів. У тваринному світі ксантофіли зустрічаються рідше (курячий жовток, печінка, жирова тканина ссавців). У поєднанні з флавоноїдами утворюють осіннє забарвлення листя. Відомо більше 50 ксантофілів з різними кисневмісними функціональними групами (спирти, кетони, альдегіди, оксиди, етери та естери). Типові представники – зеаксантин $C_{40}H_{56}O_2$ і його ізомер – лютеїн.



лютеїн



віолаксантин

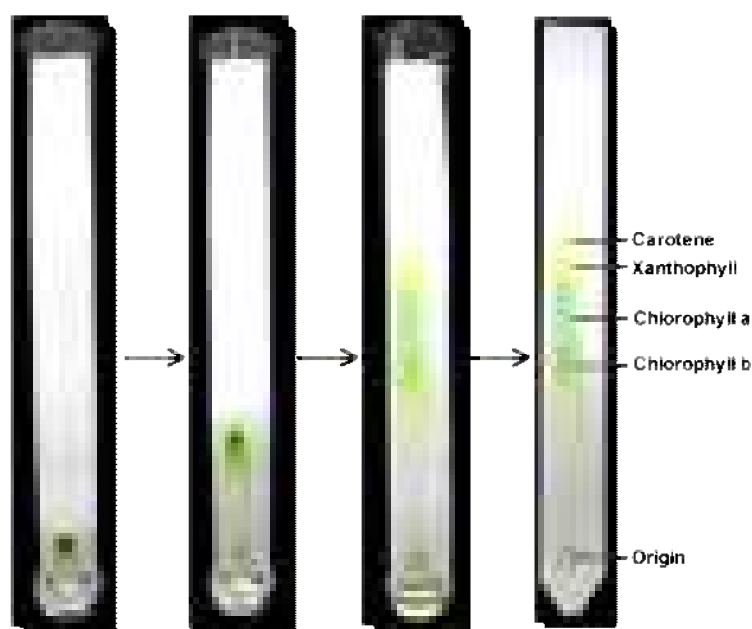
неоксантин

Хід досліду:

Одним з найпростіших способів виділення з ліпофільних рослинних екстрактів окремих пігментів є *хроматографія*.

Хроматографія – загальна назва групи фізико-хімічних методів розділення, очищення, виділення та ідентифікації речовин. Хроматографічне розділення речовин засновано на різниці в рухливості їхніх молекул при проходженні через двофазову систему, зумовленій різною взаємодією їх з компонентами кожної з фаз. Хроматографія має декілька різновидів, в залежності від фізико-хімічних принципів розділення та способу проведення. В даній роботі буде застосовано *хроматографію у тонкому шарі (тонкошарова хроматографія)*, в якій важливе значення мають як розподілення, так і адсорбція, що дозволяє розділяти та ідентифікувати дуже малі кількості речовин, в тому числі й хімічно близьких одне до одного.

В методі тонкошарової хроматографії як нерухому фазу використовують силікагель, нанесений тонким шаром на алюмінієву пластинку. Досліджувана суміш переміщується разом з рухомою фазою, склад якої залежить від суміші, що розділяється, вгору по шару сорбенту. Різниця в природі речовин, що входять до складу досліджуваної суміші, відображається на швидкості їх руху по пластинці, що й визначає їх розділення. Висновки про якісний склад суміші базуються на наявності окремих забарвлених зон (плям) і величині R_f (від англ. ratio of fronts – співвідношення фронтів) – співвідношення відстаней від точки старту до середини плями речовини до відстані, яку пройшов фронт розчинника від точки старту. Чим більше R_f , тим кращим є розділення. Кількісний склад визначають за площею зони.



Хроматограма спиртового екстракту листя рослини

Посуд, матеріали і обладнання:

порцелянова ступка – 1 шт.
лійка – 1 шт.
пробірка – 1 шт.
хімічний стакан – 1 шт.
хроматографічна пластинка (Silufol, Sorbfil та ін.) – 1 шт.
хроматографічна камера – 1 шт.
шприц – 1 шт.
пінцет – 1 шт.
фільтрувальний папір
олівець
лінійка

Реактиви:

рослинна сировина для дослідження
(зелене та жовте листя рослин,
коренеплід моркви)
гексан
пропанол-2
етилацетат
NaHCO₃

Техніка безпеки

Гексан, пропанол-2, етилацетат, що входять до складу рухомої фази є легкозаймистими речовинами. Забороняється працювати з ними, переливати, зберігати поблизу джерел відкритого вогню чи нагрівальних приладів. Ці розчинники мають низькі температури кипіння і є леткими сполуками, тому їх не можна залишати у відкритому посуді. Пари цих речовин подразнюють слизові оболонки очей та органів дихання, при тривалому вдиханні можуть викликати запаморочення і отруєння. Працювати з ними можна лише у витяжній шафі або у добре провітрюваному приміщенні.

Виконання експерименту:

а) Виділення суміші ліпофільних пігментів із зеленого листя

1. Зелене листя рослин подрібнити і розтерти у фарфоровій ступці з 5 мл пропанолу-2, додавши на кінчику шпателя гідрокарбонат натрію для нейтралізації кислот клітинного соку.
2. Суміш відстояти протягом 15 хв у темному місці, отриманий зелений розчин обережно декантувати у лійку з фільтром і відфільтрувати у пробірку.
3. Спиртову витяжку зеленого кольору використати для подальших досліджень.

б) Виділення β-каротину з моркви

Основним пігментом коренеплоду моркви є β-каротин. Його вміст складає близько 85 % від суми всіх пігментів, тому витяжку з моркви можна використовувати як свідок для ідентифікації β-каротину. Як розчинник використовується гексан внаслідок високої розчинності в ньому каротинів.

1. Подрібнити моркву на дрібній тертці.
2. Розтерти подрібнену моркву у фарфоровій ступці з 5 мл гексану.
3. Після відстоювання протягом 15 хв у темному місці рідину обережно декантувати у лійку з фільтром, фільтрат зібрати у пробірку.

в) Виділення лютеїну з жовтого листя

Основним пігментом, що міститься у жовтому листі, є лютеїн, тому витяжку з такого листя можна використовувати як свідок для ідентифікації лютеїну. Оскільки цей пігмент добре розчиняється у спиртах, для отримання екстракту можна використовувати пропанол-2.

1. Жовте листя рослин ретельно подрібнити.
2. Подрібнене листя розтерти у фарфоровій ступці з 5 мл пропанолу-2.
3. Після відстоювання протягом 15 хв у темному місці рідину обережно декантувати у лійку з фільтром, фільтрат зібрати у пробірку.

г) Отримання хроматограми спиртового екстракту рослин

1. На хроматографічну пластинку нанести за допомогою шприца 5 мкл спиртового екстракту листя і розчини речовин-свідків – каротину і лютеїну. Відстань між стартовими точками повинна бути близько 1 см.
2. Пластинку с нанесеними пробами висушити на повітрі і помістити в камеру з рухомою фазою гексан:етилацетат:пропанол-2 (75:18:7). Провести хроматографування висхідним методом.
3. Коли фронт рухомої фази підніметься на 8 см, пластинку вийняти з камери і висушити на повітрі до зникнення запаху розчинників. Описати плями пігментів і замалювати хроматограму.

д) Ідентифікація пігментів

Візуальним методом за забарвленням плям і порівнюючи їх зі свідками ідентифікувати плями пігментів на хроматограмі – хлорофілів, феофітину (продукт деградації хлорофілів) і каротиноїдів.

Плями хлорофілів і феофітину ідентифікують за забарвленням:

- *хлорофіл a* – синьо-зелена пляма з $R_f = 0,48$;
- *хлорофіл b* – жовто-зелена пляма з $R_f = 0,40$;
- *феофітин* – сіра пляма з $R_f = 0,60$.

Для ідентифікації плям каротиноїдів використовуються розчини свідків:

- β -каротин – темно-жовта пляма з $R_f = 0,91$;
- лютеїн – світло-жовта пляма з $R_f = 0,20$.

Дві інші плями світло-жовтого кольору з $R_f = 0,09$ і $R_f = 0,04$ ідентифікуються за літературними даними як віолаксантин і неоксантин, відповідно. Підібрати сировину, з якої можна виділити ці пігменти в індивідуальному вигляді, досі не вдалося.

За наявності на хроматограмі інших плям зробити припущення щодо їхньої природи.

е) Обробка результатів досліджень

1. Розрахувати площу кожної зони пігментів:

$$S_i = \frac{\pi D^2}{4},$$

де D – діаметр зони барвника.

2. Розрахувати для кожної зони пігментів величину R_f :

$$R_f = \frac{l}{L},$$

де l – відстань, пройдена досліджуваною речовиною; L – відстань, пройдена розчинником.

3. Порівняти хроматограми, отримані зі спиртових екстрактів різних рослин (м'ята, кропива, петрушка, подорожник, полин, конюшина тощо). Зробити висновки щодо якісного і кількісного складу рослин за величинами R_f и S_i .

4. Розрахувати вміст кожного пігменту у досліджуваній суміші:

$$\omega_i = \frac{S_i}{\sum S_i} \cdot 100, \%$$

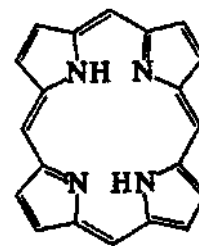
5. Провести порівняльний аналіз вмісту кожного пігменту в різних рослинах. Зробити висновки щодо можливості розділення контрольної суміші методом ТШХ.

Робота №6

Дослідження йоно-обмінних процесів в хлорофілі

Загальні відомості:

За своєю структурою хлорофіли належать до металопорфіринів. *Порфірини* – природні макрогетероциклічні пігменти, в молекулі яких знаходиться цикл порфірину. Атом Магнію, який є комплексоутворювачем в хлорофілі відносно слабо утримується в порфіриновому ядрі і при обережній обробці сильними кислотами, заміщується двома протонами з утворенням *феофітину* бурого кольору. Якщо на феофітин подіяти деякими солями, наприклад Zn^{2+} , Cu^{2+} , замість протонів до ядра входить відповідний катіон з утворенням нового металопорфіринового комплексу, що супроводжується, знову ж таки, зміною забарвлення. Заміщення Магнію також може відбуватися при безпосередній взаємодії хлорофілу з солями металів, що мають більшу здатність до комплексоутворення, з утворенням відповідних металокомплексів. Зворотне введення Магнію до феофітину є дуже ускладненим.



Хід досліду:

Замість розчинів сильних кислот для заміщення Магнію в хлорофілі можна використати катіонообмінну смолу в кислій формі. При цьому механізм процесу повністю ідентичний взаємодії з розчином кислоти. Перевагами використання іоніту є попередження побічних реакцій, що можуть мати місце при надлишку кислоти, а також видалення магнію, що прореагував, з розчину феофітину. Обмін іонів приводять пропускаючи досліджуваний розчин через йонообмінник, роль якого може відігравати довга трубка невеликого діаметру, виготовлена з інертних до досліджуваного розчину матеріалів, щільно заповнена відповідним іонітом. Зменшення швидкості пропускання розчину через іоніт, що досягається збільшенням співвідношення довжини трубки до її діаметру, а також розбавлення досліджуваного розчину сприятиме збільшенню ефективності йонообмінного процесу.

ІОНООБМІННІ СМОЛИ (іонообмінні полімери, іоніти) – сполуки, іони яких здатні до обміну з іонами того ж заряду і знака, які знаходяться у розчині електролітів. Іонообмінні смоли є твердими, нерозчинними зшитими полімерами, що мають здатність до електролітичної дисоціації і обмежено набухають в розчинах електролітів та органічних розчинниках. Іоніти складаються з матриці (сітчастий полімер) та закріплених на ній іоногенних груп, які несуть електричні заряди,



врівноважені рухливими іонами протилежного знака (напр. SO_3H , COOH , PO_3H_2 , $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$, N^+R_3 , NH_2). Залежно від знака іонів, що обмінюються, розрізняють катіонообмінні смоли, аніонообмінні та амфотерні іонообмінні смоли. До специфічної групи входять комплексоутворювальні (селективні) – гліоксиматні, піридинкарбонові, карбамідні, 8-оксихінолінові та окисно-відновні іоніти. Залежно від ступеня дисоціації можуть бути сильнокислотні іоніти (RSO_3H), середньокислотні, слабкокислотні (RCOOH) або сильноосновні (багатоатомні гідроксиди тетраалкіламонію), слабкоосновні (поліаміни). Моно- і поліфункціональні смоли містять, відповідно, однотипні або різнотипні іоногенні групи. Кількісною характеристикою іонообмінних смол є обмінна ємність – кількість еквівалентів іонів, які може обміняти 1 г іоніту.

Одержують іонообмінні смоли полімеризацією мономерів, які містять іоногенні групи, полімераналогічним перетворенням сітчастих полімерів (катіоніти – сульфоокисненням, фосфорилуванням, лужним гідролізом; аніоніти – при дії метиленхлориду з наступним амінуванням). Випускаються іоніти у вигляді гранул, мембран, стрижнів тощо.



Іонообмінні смоли використовують для очищення, розподілу, концентрування сполук із водних, органічних та газоподібних середовищ, зокрема для очищення лікарських субстанцій та препаратів, стічних вод, вуглеводів, добування рідких металів, як носії у хроматографічному аналізі, як гетерогенні каталізатори. Іоніти є складовими побутових та промислових фільтрів для очищення питної води.

Посуд, матеріали і обладнання:

- пробірки – 3 шт.
- лійка для фільтрування – 1 шт.
- хімічний стакан 50 мл – 1 шт.
- йонообмінник, заповнений катіонітом КУ-2 (кисла форма)
- піпетки Пастера
- фільтрувальний папір
- електроплитка
- водяна баня
- УФ-лампа

Реактиви:

- спиртовий екстракт хлорофілу
- $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$

Техніка безпеки

Пропанол-2, що використовується для отримання спиртового екстракту хлорофілу, є легкозаймистою речовиною. Забороняється працювати з ним, переливати, зберігати поблизу джерел відкритого вогню чи нагрівальних приладів. Розчинники має низьку температуру кипіння і є леткою сполукою, тому його не можна залишати у відкритому посуді. Пари пропанолу-2 подразнюють слизові оболонки очей та органів дихання, при тривалому вдиханні можуть викликати запаморочення і отруєння. Працювати з ним потрібно у витяжній шафі або у добре провітрюваному приміщенні.

а) Виділення феофітину:

1. 1 мл екстракту хлорофілу перенести у хімічний стакан і додати 10-15 мл розчинника (пропанол-2) до зміни забарвлення на світло-зелений колір.
2. Порцію отриманого розчину пропустити через йонообмінник, заповнений катіонітом. Зібрати фільтрат – розчин феофітину у пробірку.
3. Порівняти колір розчинів хлорофілу і феофітину, перевірити їх здатність до люмінесценції під дією УФ-опромінення. За необхідності фільтрат повторно пропустити через йонообмінник зі свіжим катіонітом. *Відпрацьований катіоніт зібрати для подальшої регенерації.*

б) Заміщення катіонів в хлорофілі та феофітині:

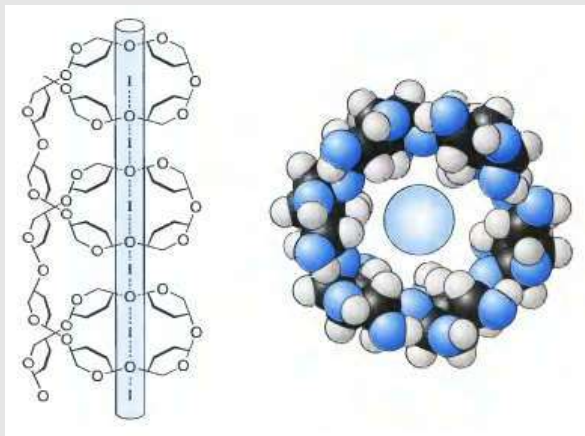
1. В дві маркіровані пробірки внести по 1-2 кристалика купрум (II) хлориду, в третю пробірку – 1-2 кристалика магній ацетату. В одну пробірку, що містить сіль купруму додати 1 мл розбавленого екстракту хлорофілу, в інші дві – по 1 мл розчину феофітину.
2. Вміст пробірок перемішати до повного розчинення солей. Відзначити колір отриманих розчинів та їх люмінесценцію.
3. Пробірки нещільно (!!!) закрити гумовими корками і підігріти на водяній бані протягом 15-20 хв. Відзначити, чи відбулися зміни кольору досліджуваних розчинів та їх люмінесценція. Зробити висновки.

Робота №7

Дослідження йодного комплексу крохмалю

ЦІКАВІ ФАКТИ

Так званий *комплекс [крохмаль/йод]* інтенсивного синього кольору, утворення якого дозволяє ідентифікувати навіть слідові кількості I_2 (або крохмалю) в досліджуваних пробах (в тому числі харчових продуктах) по суті має неправильну, з хімічної точки зору, назву. Крім того, взаємодія складових при утворенні такого «комплексу» також не є реакцією з точки зору хімії.



Схематичне зображення комплексу
(вигляд з різних проекцій)

Отже, що відбувається при змішуванні йоду і крохмалю? Дійсно, у взаємодії з йодом участь бере не крохмаль, який не є індивідуальною сполукою, а його складова – амілоза. Амілоза – це основна складова крохмалю і є водорозчинним лінійним полімером, який складається із залишків α -D-глюкози, зв'язаних через α -1,4 зв'язки. Йод в даному випадку є не речовиною в молекулярному стані, а аніоном трийодидної кислоти I_3^- . Тобто, утворення комплексу *[крохмаль/йод]*

насправді є процесом структурування молекул амілози і трийодид-іонів. Кінцевим результатом такого процесу є поява стержнеподібних ланцюгів $(I_3)_n^{n-}$, що оточені молекулами амілози згорнутими у спіралі. Або, простіше, порожні «трубки» з амілози, всередині яких знаходяться «стержні» з йоду. Стабільність подібних структур деякі вчені пояснюють «специфічною» орієнтацією молекул амілози, внаслідок чого утворюється внутрішня стінка «трубки» з підвищеною концентрацією Карбону на її поверхні, що надає стінці «трубки» високу гідрофобність та високу спорідненість до йоду.

Але як пояснити інтенсивно синій колір таких «комплексів»? Після того, як йодні «стержні» утворилися в «трубках» амілози, молекули розчинника (води) починають дифундувати крізь внутрішній об'єм «трубки» та, взаємодіючи з $(I_3)_n^{n-}$, утворюють так званий комплекс з переносом заряду. Це веде до донорно-акцепторної взаємодії між молекулами та відповідних змін їхньої електронної будови. Завершення кожного елементарного акту такої взаємодії супроводжується випромінюванням електромагнітних хвиль певної енергії. Вказаний процес і забезпечує появу інтенсивно синього кольору «комплексу».

Посуд, матеріали і обладнання:

стакан хімічний 100 мл – 1 шт
стакан хімічний 50 мл – 1 шт
пробірка – 1 шт
тримач для пробірки
піпетки Пастера – 3 шт
предметне скло
нагрівач (водяна баня)

Реактиви:

розчинний крохмаль
розчин йоду
2 н H_2SO_4
2 н NaOH
0,2 н розчин CuSO_4
дистильована вода

Техніка безпеки

При приготування розчинів реагентів необхідно забезпечити захист очей (окуляри, спеціальні екрани).

Нагрівання розчинів слід проводити дотримуючись загальних вимог техніки безпеки: використовувати лише термостійкий посуд – колби або стакани, об'єм розчину, що нагрівається не повинен перевищувати 2/3 номінального об'єму посуду. Нагрівання та кип'ятіння розчинів слід проводити при помірному нагріванні і перемішуванні, щоб уникнути розбризкування рідини

Розчини **сульфатної кислоти** та **натрій гідроксиду** є їдкими речовинами, потрапляючи на шкіру та слизові оболонки викликають подразнення та хімічні опіки. Працювати з ними треба обережно, уникаючи розбризкування і потрапляння на шкіру та одяг.

Виконання експерименту:

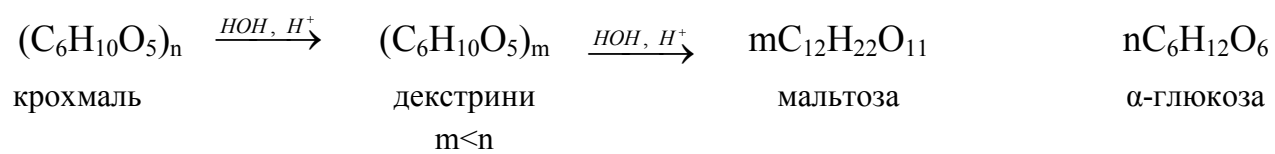
а) Отримання йодного комплексу крохмалю:

1. Приготувати розчин крохмалю. Для цього зробити пастоподібну суміш з 0,2 г розчинного крохмалю та декількох крапель H_2O в стакані або колбі. Додати до суміші 100 мл киплячої води та ретельно перемішати. За необхідності розчин підігріти до повного розчинення крохмалю.
2. В пробірку внести 5 крапель розчину крохмалю і одну краплю розчину йоду. Додати 10 крапель води і нагріти пробірку, а потім охолодити, спостерігаючи за зміною кольору розчину.

б) Кислотний гідроліз крохмалю

1. В пробірку внесіть 2 краплі розчину крохмалю, додайте 4 краплі розчину сульфатної кислоти і підігрійте вміст пробірки протягом 20 хв., після чого охолодіть. Перевірте гідролізат на наявність крохмалю. Для цього за допомогою піпетки нанесіть 1 краплю гідролізату на предметне скло і додайте 1 краплю розчину йоду.
2. Переконавшись у відсутності в гідролізаті крохмалю, додайте до продукту гідролізу 10 крапель розчину гідроксиду натрію (лужний розчин необхідний для нейтралізації кислоти і створення лужного середовища), потім 2 краплі розчину купрум (II) сульфату. Нагрійте розчин. При нагріванні розчину з'являється жовтувато-червоне забарвлення. Це свідчить про те, що крохмаль внаслідок

гідролізу розклався до дисахариду мальтози, що має відновні властивості, і далі при повному гідролізі до α -глюкози.



Робота №8

Отримання штучного шовку

Загальна назва *хімічні волокна* об'єднує текстильні волокна, які виготовляються з природних або синтетичних органічних полімерів, а також неорганічних сполук.



За видом сировини розрізняють *штучне волокно* – отримане з природних полімерів шляхом їх хімічної модифікації (віскоза, ацетатний та мідно-аміачний шовк тощо), та *синтетичне волокно* – отримане з синтетичних органічних полімерів, здатних до утворення волокон (поліестер, поліамід, поліакрилонітрил, поліуретан та ін.).



Вперше думка про те, що людина може створити процес, подібний до отримання натурального шовку, в якому в організмі гусені шовкопряду виробляється в'язка рідина, здатна тверднути на повітрі з утворенням тонкого міцного волокна, була висловлена французьким вченим Р. Реомюром ще в 1734 році. Виробництво першого хімічного (штучного)

волокна було організовано у Франції в м. Безансоні у 1890 р і засновано не переробці розчину етеру целюлози (нітрат целюлози), який використовувався в промисловості у виробництві бездимного порошу і деяких видів пластмас. З того часу технологія отримання так званих хімічних волокон та їх асортимент суттєво розширився.

В наш час виробництво синтетичних волокон розвивається швидше, ніж виробництво штучних волокон, що пояснюється доступністю сировини і різноманітністю властивостей вихідних синтетичних полімерів, що дозволяє отримати широкий спектр готових матеріалів з широким діапазоном експлуатаційних характеристик. Тоді як можливості для варіювання властивостей штучних волокон доволі обмежені, оскільки їх формують практично з одного полімера – целюлози або її похідних.



Хід досліду:

При розчиненні бавовни у мідно-аміачному розчині (розчин основного карбонату двовалентного купруму $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ в концентрованому розчині

амоніаку) утворюється так звана комплексна мідно-аміачна сполука, розчинна у воді, яка надає розчину красиве темно-синє забарвлення. При виливанні цього розчину у розчин кислоти або лугу відбувається руйнування комплексу і виділення целюлози у вигляді нерозчинної у воді маси. Якщо розчин мідно-аміачного комплексу витискати у кислоту або луг у вигляді тонких струменів, целюлоза буде випадати з розчину у вигляді тонких ниток.

Робота складається з двох частин – отримання основного карбонату купруму та безпосередньо виготовлення штучних волокон.

8.1. Отримання основного карбонату міді (II)

Загальні відомості:

Основний карбонат купруму $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ має вигляд тонкозернистого аморфного порошку з густиною $4,0 \text{ г/см}^3$. При нагріванні до 150°C не змінюється, при 200°C розкладається і чорніє, перетворюючись на CuO . Основна сіль нерозчинна у воді, розчиняється в кислотах з утворенням відповідних солей купруму, а також у водних розчинах ціанідів, амоніаку, його солей і лужних карбонатів з утворенням відповідних комплексних сполук купруму.

Посуд, матеріали і обладнання:

порцелянова ступка – 1 шт.

стакан хімічний (не менше 200 мл) – 1 шт.

лійка Бюхнера – 1 шт.

фільтрувальний папір

шпатель для реактивів – 1 шт.

магнітна мішалка з підігрівом

Реактиви:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

NaHCO_3

розчин BaCl_2

дистильована вода

Техніка безпеки

Нагрівання розчинів слід проводити дотримуючись загальних вимог техніки безпеки: використовувати лише термостійкий посуд – колби або стакани, об'єм розчину, що нагрівається не повинен перевищувати $2/3$ номінального об'єму посуду. Нагрівання та кип'ятіння розчинів слід проводити при помірному нагріванні і перемішуванні, щоб уникнути розбрикування рідини.

Змішування розчинів, що супроводжується виділенням газоподібних продуктів, слід проводити обережно, приливаючи один розчин до другого невеликими порціями, додаючи нову порцію лише після завершення виділення пухирців газу.

Виконання експерименту:

1. В порцеляновій ступці розтерти і рівномірно змішати $12,5 \text{ г}$ сухої солі $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ і $9,5 \text{ г}$ сухого NaHCO_3 .
2. Налити 100 мл дистильованої води у хімічний стакан об'ємом не менше 200 мл , опустити в стакан магнітний стрижень і нагріти воду до кипіння на магнітній мішалці.

- Отриману суміш солей невеликими порціями внести у киплячу воду при швидкому перемішуванні. В результаті реакції відбувається активне виділення CO_2 , внаслідок чого розчин сильно вспінюється. Тому кожен наступну порцію суміші солей $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ і NaHCO_3 необхідно додавати лише ПІСЛЯ звільнення поверхні розчину від піни.
- Після завершення реакції суміш прокип'ятити протягом 10-15 хв. В результаті реакції утворюється основний карбонат міді (II) у вигляді суспензії, що швидко осідає.
- Після відстоювання осадок ретельно промити дистильованою водою методом декантації до негативної реакції промивних вод на йон SO_4^{2-} (проба з розчином BaCl_2).
- Зазвичай отриманий основний карбонат купруму відділяють від надлишків води на лійці Бюхнера і сушать за температури 80-100 °С.
- Але наступний експеримент не потребує додаткової обробки одержаного продукту, тому подальші роботи проводять з вологим осадом основного карбонату купруму.

8.2. Отримання мідно-аміачного волокна

Посуд, матеріали і обладнання:

стакан хімічний 50 мл – 1 шт.
 чашка Петрі – 1 шт
 медичний шприц (5 або 10 мл) – 1 шт.
 пінцет
 скляна паличка
 фільтрувальний папір
 ложка для реактивів – 1 шт.
 магнітна мішалка

Реактиви:

$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
 амоніак (25%)
 оцтова кислота (20%)
 бавовняна вата
 дистильована вода

Техніка безпеки

Концентровані розчини **оцтової кислоти** та **амоніаку** мають специфічний різкий та їдкий запах, потрапляючи на шкіру викликають її подразнення. Оцтова кислота та амоніак легко випаровуються з розчинів, їх пари викликають подразнення слизових оболонок очей та дихальних шляхів. Працювати з ними треба у витяжних шафах і добре провітрюваних приміщеннях.

Виконання експерименту:

- В чистий стакан внести 5 г $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ і додати 10 мл 25% розчину амоніаку, ретельно перемішати до повного розчинення солі і утворення мідно-аміачного розчину темно-синього кольору.

2. Приготувати прядильний розчин. Для цього у мідно-аміачному розчині розчинити невеликі шматочки бавовняної вати до утворення розчину з консистенцією густого сиропу.
3. У чашку Петрі налити оцтову кислоту, у шприц відібрати прядильний розчин і обережно натискаючи на поршень шприца витискати у кислоту волокно, повільно протягуючи його крізь кислоту за допомогою пінцета.
4. Готове волокно намотати на скляну паличку і просушити на повітрі.

РОЗДІЛ 3

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ

Завдання дослідження:

1. Отримати уявлення про роль комплексних сполук у кількісному та якісному хімічному аналізі.

2. Ознайомитись з основами тонкошарової (паперової) хроматографії та навчитись застосовувати її для якісного аналізу із застосуванням комплексних сполук як індикаторів неорганічних катіонів.

3. Ознайомитись з основами титриметричного аналізу та основними розрахунками в об'ємному аналізі. Провести дослідження жорсткості питної та технічної води за допомогою метода комплексонометричного титрування.

4. Провести кінетичні дослідження окисно-відновних реакцій. Встановити взаємозв'язок між концентрацією реагентів та швидкістю реакції.

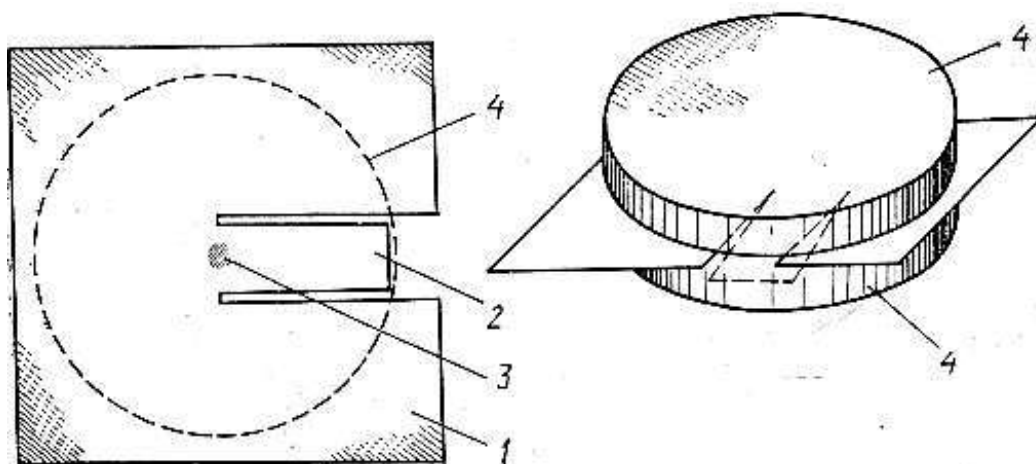
Робота №9

Розділення та ідентифікація неорганічних катіонів методом ТШХ на папері

Загальні відомості:

Хроматографічне розділення речовин на папері складається з таких основних операцій: приготування нерухомої фази, підготовка паперу, нанесення проби, хроматографування і ідентифікація плям на хроматограмі.

На хроматографічний папір капіляром наносять окремими краплями розчин суміші речовин А і Б, а також індивідуальні А і Б (якщо вони є). Місце нанесення проби має назву *точки старту*. В залежності від способу хроматографування лінію старту позначають на відстані 10-20 мм від нижнього краю паперу (висхідна хроматографія), або від верхнього краю (низхідна хроматографія), або в центрі кола (радіальна хроматографія).



Техніка проведення хроматографії на папері (радіальна хроматографія)
1 – хроматографічний папір; 2 – частина паперу, що занурюється у розчинник;
3 – точка старту (проба); 4 – чашка Петрі

Експериментально хроматографію на папері виконують в закритій посудині (хроматографічній камері), атмосфера в якому повинна бути насиченою парами всіх компонентів рухомої фази (розчинника/суміші розчинників). Розділення речовин відбувається завдяки руху рухомої фази. Папір занурюють в розчинник, який знаходиться у хроматографічній камері, насиченій парами елюенту.

Розчинник піднімаючись по паперу за рахунок капілярних сил, просовує речовини А і Б на різні відстані. Якщо речовини забарвлені, їх положення на папері (хроматограмі) видно за допомогою ока. У випадку безбарвних речовин їх можна виявити за допомогою обробки паперу хімічним реагентом, що утворює кольорові продукти з досліджуваними речовинами.

Хід досліду:

Розділення та ідентифікацію іонів Fe^{3+} , Co^{2+} і Ni^{2+} базується на здатності цих катіонів утворювати різні за стійкістю комплексні іони з Cl^- і на різній їхній рухливості в системі «рухливий-нерухливий розчинник». Комплексні іони феруму $[\text{FeCl}_4]^-$ пересуваються практично разом з фронтом розчинника. За ними розміщуються іони кобальту, потім – іони нікелю.

Посуд, матеріали і обладнання:

хроматографічна камера – чашка Петрі
шприц
пульверизатор
хроматографічний папір діаметром 12 см.
пінцет

Реактиви:

розчин для аналізу
рухливий розчинник:
н-бутанол : ацетон : конц. HCl : вода
у співвідношенні 4:3:2:1
проявники:
а) насичений розчин тіоціанату амонію
в ацетоні;
б) 1% розчин диметилгліоксиму у 10%
розчині гідроксиду амонію

Техніка безпеки

Концентрована **хлоридна кислота** має різкий неприємний запах, «димить» на повітрі внаслідок виділення газоподібного хлороводню, який подразнює слизові оболонки очей та органів дихання. Потрапляння кислоти на шкіру та в очі викликає сильні хімічні опіки.

Розчини **амоніаку** мають специфічний різкий та їдкий запах, потрапляючи на шкіру викликають її подразнення. Амоніак легко випаровується з розчинів, його пари викликають подразнення слизових оболонок очей та дихальних шляхів.

Ацетон та н-бутанол, що входять до складу рухомої фази є легкозаймистими речовинами. Забороняється працювати з ними, переливати, зберігати поблизу джерел відкритого вогню чи нагрівальних приладів. Ці розчинники мають низькі температури кипіння і є леткими сполуками, тому їх не можна залишати у відкритому посуді. Пари цих речовин подразнюють слизові оболонки очей та органів дихання, при тривалому вдиханні можуть викликати запаморочення і отруєння.

Працювати з ними можна лише у витяжній шафі або у добре провітрюваному приміщенні.

Виконання експерименту:

1. На аркуші хроматографічного паперу розміром 12*12 см вирізати смужку шириною не більше 1 см («хвостик») і вкоротити його на 1,5 см (**Хроматографічний папір слід брати руками лише за край аркуша!**).
2. Пробу досліджуваного розчину об'ємом 10 мкл 2-3 порціями нанести в центр хроматографічного паперу біля основи «хвостика» (див. рис.), користуючись шприцом. Після кожного нанесення проби плямі дати підсохнути. Діаметр плями не повинен перевищувати 3 мм.
3. На дно чашки Петрі налити 10-15 мл рухомого розчинника.
4. Аркуш хроматографічного паперу з нанесеною пробою покласти на чашку Петрі, опустивши «хвостик» (не перегинаючи його в основі) в розчинник і накрити такою ж чашкою Петрі (див. рис.). Розчинник по «хвостик» буде підніматися на аркуш і пересуватися по паперу радіально. Зони отримують вигляд розширених дуг.
5. Коли розчинник пройде на папері 2/3 шляху до стінок чашки Петрі, розвиток хроматограми потрібно зупинити – папір дістати і просушити.
6. Для проявлення хроматограми її необхідно обприскати з пульверизатора насиченим розчином тіоціанату амонію в ацетоні. Зона Fe^{3+} зафарбується у червоно-бурий, а зона Co^{2+} – у блакитний колір.
7. Після просушування хроматограми ділянку паперу між зоною Co^{2+} і стартовою лінією змочити аміачним розчином диметилглюксиму за допомогою пензлика. Проявиться зона Ni^{2+} , яка має малинове забарвлення.
8. Для кожної зони іонів розрахувати величину R_f :

$$R_f = \frac{l}{L},$$

де l – відстань, пройдена досліджуваною речовиною; L – відстань, пройдена розчинником.

9. Зробити висновок про якісний склад контрольної суміші.
10. Зробити висновок щодо можливості розділення контрольної суміші іонів методом ТШХ на папері.

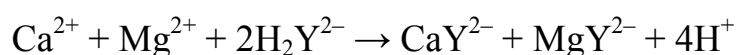
Робота №10

Комплексонометричне титрування

10.1. Визначення загальної жорсткості води

Загальні відомості:

Загальна жорсткість води обумовлена наявністю в ній розчинених солей кальцію та магнію та виражається сумарним числом ммоль еквівалентів цих іонів в 1 л води. Визначення загальної жорсткості засноване на взаємодії іонів кальцію та магнію, що знаходяться в досліджуваному зразку, з трилоном Б при певних значеннях рН (~9) за рівнянням реакції:



Для визначення кінцевої точки титрування використовують металохромний індикатор еріохром чорний Т.

Посуд і обладнання:

Бюретка 25 мл – 1 шт.

Штатив для бюретки

Лійка – 2 шт.

Стакан хімічний 50 або 100 мл – 2 шт.

Колба конічна 100 мл – 3 шт.

Піпетка 50 мл – 1 шт.

Аркуш білого паперу

Реактиви:

Стандартний 0,1 н розчин трилону Б (динатрій етилендіамінтетраацетат)

Металохромний індикатор – суха індикаторна суміш, що складається з тонкої дисперсії 0,5 г чистого індикатору еріохрому чорного Т і 50 г NaCl

Амонійна буферна суміш (рН ~ 9)

Дистильована вода

Зразок для аналізу (вода з водогону, бювету тощо)

Техніка безпеки:

Амоніак, що використовується для приготування амонійної буферної суміші, є їдкою та подразнюючою речовиною. При потраплянні на шкіру та слизові оболонки викликає подразнення та спричинює хімічні опіки. Працювати з ним треба обережно. Ємність з амоніаком та його сумішами не слід залишати відкритою.

Виконання експерименту:

1. В три конічні колби для титрування за допомогою мірної піпетки відібрати аліквоти по 50 мл досліджуваного зразка (проба води), додати по 5 мл амонійної буферної суміші та невелику кількість (на кінчику шпателя) сухої індикаторної суміші еріохрому чорного Т. Вміст колб ретельно перемішати до повного розчинення індикатора та одержання фіолетового розчину.

2. В бюретку, закріплену в штативі, налити розчин трилону Б (динатрій етилендіамінтетраацетату) із молярною концентрацією еквівалента 0,1 моль/л (0,1 н розчин), встановивши нижній меніск рідини на нульовій поділці.
3. З бюретки повільно (по краплях) і при постійному перемішуванні додавати розчин трилону Б до досліджуваного розчину до зміни забарвлення індикатора еріохрому чорного Т з фіолетового на синій (без відтінків фіолетового кольору). Після закінчення титрування записати об'єм трилону Б, який пішов на титрування (з точністю до десятих часток мл).
4. Дослід повторити ще двічі, кожного разу попередньо доливаючи стандартний розчин трилону Б в бюретку до нульової поділки.
5. Розрахувати середній об'єм розчину трилону Б, $V_{mБ}$, який було витрачено на титрування досліджуваного розчину у присутності металохромного індикатора еріохрому чорного Т.
6. Розрахувати загальну жорсткість досліджуваного зразка води Ж (ммоль-екв/л):

$$Ж = \frac{0,5C_{mБ} \cdot V_{mБ} \cdot 1000}{V_{H2O}} = V_{mБ} \text{ (ммоль-екв/л)},$$

де $C_{mБ}$ – молярна концентрація еквівалента стандартного розчину трилону Б (0,1 моль/л);

$V_{mБ}$ – середній об'єм стандартного розчину трилону Б, витрачений на титрування аліквоти досліджуваного зразка води, мл;

V_{H2O} – об'єм аліквоти досліджуваного зразка води (50 мл).

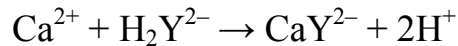
7. Заповнити таблицю.

№ проби	Об'єм 0,1 н розчину трилону Б, витрачений на титрування зразка води, мл	Середній об'єм 0,1 н розчину трилону Б, витрачений на титрування зразка води $V_{mБ}$, мл	Загальна жорсткість досліджуваного зразка води Ж, ммоль-екв/л
1			
2			
3			

10.2. Визначення вмісту іонів кальцію і магнію у воді

Загальні відомості:

Величина загальної жорсткості води відображає сумарну концентрацію іонів кальцію та магнію в 1 л досліджуваної води. Для визначення кількості кожного з цих іонів проводять визначення вмісту іонів кальцію титруванням аліквоти зразка тієї ж води трилоном Б в лужному розчині (pH > 11) у присутності іншого металохромного індикатора – мурексиду за реакцією:



В зазначених умовах (pH > 11) іони Mg^{2+} утворюють магній гідроксид $\text{Mg}(\text{OH})_2$, який випадає в осад і не бере участі у реакції з трилоном Б.

За результатами експерименту розраховують концентрацію іонів Ca^{2+} в розчині. Концентрацію іонів Mg^{2+} визначають як різницю між сумарною концентрацією іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} та концентрацією іонів Ca^{2+} в досліджуваному зразку

Посуд і обладнання:

Бюретка 25 мл – 1 шт.
Штатив для бюретки
Лійка – 2 шт.
Стакан хімічний 50 або 100 мл – 2 шт.
Колба конічна 100 мл – 3 шт.
Піпетка 50 мл – 1 шт.
Аркуш білого паперу

Реактиви:

Стандартний 0,1 н розчин трилону Б (дінатрій етилендіамінтетраацетату)
Металохромний індикатор – суха індикаторна суміш, що складається з тонкої дисперсії 0,5 г чистого індикатору мурексиду і 50 г NaCl
6 М розчин NaOH
Дистильована вода
Зразок для аналізу (вода з водогону, бювету тощо)

Техніка безпеки:

Гідроксид натрію, NaOH, є їдкою речовиною, при потраплянні на шкіру та слизові оболонки викликає подразнення та спричинює хімічні опіки. Працювати з ним треба обережно, наважку брати лише за допомогою спеціального шпателя, в жодному разі не можна торкатися реактиву руками. Гідроксид натрію є дуже гігроскопічним, тому наважки слід брати швидко, а ємність з досліджуваною речовиною не слід залишати відкритою без необхідності.

Виконання експерименту:

1. В три конічні колби для титрування за допомогою мірної піпетки відібрати аліквоти по 50 мл досліджуваного зразка води, додати по 5 мл 6 М розчину NaOH та невелику кількість (на кінчику шпателя) сухої індикаторної суміші мурексиду. Вміст колб ретельно перемішати до повного розчинення індикатора та одержання рожевого розчину.

- В бюретку, закріплену в штативі, налити розчин трилону Б (динатрій етилендіамінтетраацетату) із молярною концентрацією еквівалента 0,1 моль/л (0,1 н розчин), встановивши нижній меніск рідини на нульовій поділці.
- З бюретки повільно (по краплях) і при постійному перемішуванні додавати розчин трилону Б до досліджуваного зразка до зміни забарвлення індикатора мурексиду з рожевого до фіолетового. Після закінчення титрування записати об'єм трилону Б, який пішов на титрування (з точністю до десятих часток мл).
- Дослід повторити ще двічі, кожного разу попередньо доливаючи стандартний розчин трилону Б в бюретку до нульової поділки.
- Розрахувати середній об'єм розчину трилону Б, V_{mB-Ca} , який було витрачено на титрування іонів кальцію в досліджуваному зразку у присутності металохромного індикатора мурексиду.
- Розрахувати концентрацію еквіваленту іонів Ca^{2+} в досліджуваному зразку води $C_{Ca^{2+}}$ (ммоль-екв/л):

$$C_{Ca^{2+}} = \frac{0,5C_{mB} \cdot V_{mB-Ca} \cdot 1000}{V_{H_2O}} = V_{mB-Ca} \text{ (ммоль-екв/л)},$$

де C_{mB} – молярна концентрація еквівалента стандартного розчину трилону Б (0,1 моль/л);

V_{mB-Ca} – середній об'єм стандартного розчину трилону Б, витрачений на титрування іонів Ca^{2+} в аліквоті досліджуваного зразка води, мл;

V_{H_2O} – об'єм аліквоти досліджуваного зразка води (50 мл).

- Беручи до уваги молярну масу еквівалентів Кальцію та Магнію, розрахувати вміст окремих іонів в досліджуваному зразку води.
- Заповнити таблицю.

№ проби	Об'єм 0,1 н розчину трилону Б, витрачений на титрування іонів Ca^{2+} в зразку води, мл	Середній об'єм 0,1 н розчину трилону Б, витрачений на титрування іонів Ca^{2+} в зразку води V_{mB} , мл	Концентрація іонів Ca^{2+} в досліджуваному зразку води $C_{Ca^{2+}}$, ммоль-екв/л	$m_{Ca^{2+}}$, мг/л	Концентрація іонів Mg^{2+} в досліджуваному зразку води $C_{Mg^{2+}}$, ммоль-екв/л	$m_{Mg^{2+}}$, мг/л
1						
2						
3						

Робота №11 Колориметричні методи аналізу

Визначення загального вмісту Феруму

Посуд і обладнання:

Мірна колба 200 мл – 1 шт.
Мірна колба 100 мл – 12 шт.
Мірний циліндр 25 мл – 1 шт.
Мірний циліндр 200 мл – 1 шт.
Стакан хімічний 50 мл сухий – 4 шт.
Колба конічна або стакан 200 (500 мл) – 2 шт.
Піпетка 10 мл – 4 шт.
Піпетка Пастера – 4 шт.
Спектрофотометр/фотоколориметр
Набір кювет скляних 10 мм

Реактиви:

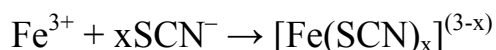
Ферум(III)-амоній сульфат, $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$, стандартний розчин з вмістом Феруму (III) 0,05 мг/мл
Калій роданід, KSCN , або амоній роданід, NH_4SCN , 1,5 М розчин
Хлоридна кислота, HCl , 17 % розчин
Амоній персульфат, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 10% розчин
Дистильована вода
Проби води для дослідження

Техніка безпеки:

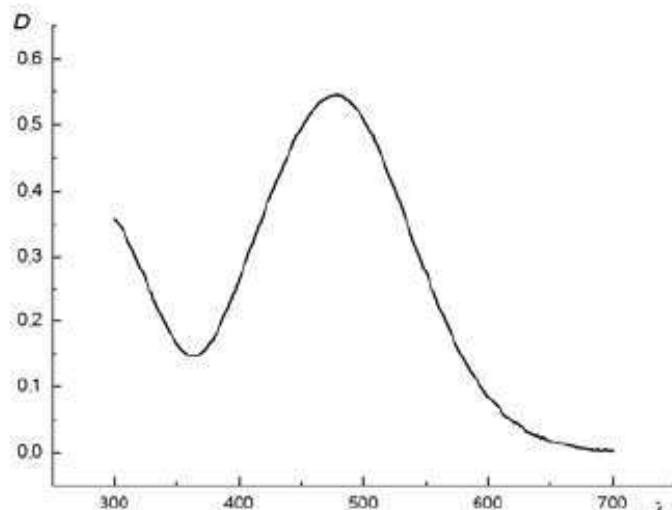
Хлоридна кислота, HCl , при потраплянні на шкіру та слизові оболонки спричинює подразнення та опіки. При роботі з кислотою слід уникати розбризкування розчину і потрапляння кислоти на одяг, шкіру та в очі.

Амоній персульфат, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ – сильний окисник. Потрапляння твердої речовини на органічні матеріали може викликати пожежу. Розчини можуть пошкоджувати одяг та інші матеріали, тому працювати потрібно обережно та у спецодязі.

Метод визначення вмісту Феруму (III) в досліджуваному розчині оснований на взаємодії іонів Fe^{3+} та SCN^- з утворенням суміші інтенсивно забарвлених комплексів змінного складу відповідно за схемою:



Спектр поглинання комплексів Феруму (III) з роданід-іонами при $C_{\text{Fe}} = 5 \cdot 10^{-3}$ мг/мл при товщині оптичного шару 10 мм наведено на рисунку:



Даний метод аналізу вимагає чітко дотримуватись таких умов виконання експерименту:

- при підготовці розчинів Fe^{3+} до вимірювань всі реагенти необхідно додавати у зазначеній в методиці послідовності,

- можливість взаємодії між окисником Fe^{3+} та відновником SCN^- , призводить до зменшення стабільності складу досліджуваного розчину (комплексів $[\text{Fe}(\text{SCN})_x]^{(3-x)}$), тому тривалість вимірювання оптичних властивостей зразка повинна бути обмеженою.

Частина 1. Побудова калібрувального графіка

Хід досліду:

1. Приготування розчинів реагентів.

- 1.1. Для приготування 200 мл стандартного розчину Феруму (III) з концентрацією Fe^{3+} 0,05 мг/мл необхідно наважку 0,8634 г $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ розчинити у дистильованій воді за допомогою мірної колби номінального об'єму 100 мл. Довести рівень розчину до мітки. Після цього відібрати 10 мл одержаного розчину та перенести його в мірну колбу номінального об'єму 200 мл. Довести об'єм розчину до мітки дистильованою водою. Якщо маса наважки $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ відрізняється від зазначеної вище, необхідно розрахувати концентрацію Феруму (III) в одержаному стандартному розчині ($M_{\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}} = 482,19$ г/моль, $M_{\text{Fe}} = 55,85$ г/моль).
- 1.2. Для приготування 1,5 М розчину необхідно наважку 29,15 г KSCN (або 22,84 г NH_4SCN) розчинити у 200 мл дистильованої води.
- 1.3. Для приготування 10% розчину $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ необхідно до наважки 10 г амоній персульфату, взятої в хімічному стакані об'ємом не менше 100 мл, додати 90 г дистильованої води. Вміст стакану перемішати до повного розчинення солі та одержання відповідного розчину.

Проведення вимірювань.

2. В мірні колби ємністю 100 мл (5 шт.) відібрати 1, 2, 3, 6, 10 мл попередньо приготованого стандартного розчину Феруму (III) з точно визначеною концентрацією Fe^{3+} .
3. В кожну колбу додати по 10 мл 17% розчину HCl, по 10 мл дистильованої води та по 5 мл 10% розчину амоній персульфату.
4. За допомогою спектрофотометру (фотоколориметру) виміряти оптичну густину D_0 зразка з концентрацією Fe^{3+} 0,000 г/мл, використовуючи кювету 10 мм з дистильованою водою, на довжині хвилі, що відповідає максимуму поглинання комплексів $[\text{Fe}(\text{SCN})_x]^{(3-x)}$ (див. спектр поглинання комплексів).
5. Безпосередньо перед проведенням фотометричних вимірювань в мірну колбу, що містить певний об'єм розчину Fe^{3+} , 10 мл розчину HCl, 10 мл H_2O і 5 мл розчину $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, додати 10 мл розчину KSCN (NH_4SCN) і довести об'єм розчину до мітки дистильованою водою.

6. З мірної колби, що містить зразок підготовлений до аналізу, за допомогою піпетки Пастера відібрати необхідну кількість досліджуваного розчину та виміряти його оптичну густину D на попередньо визначеної довжині хвилі.
7. Повторити процедури за пп. 4 і 5 для всіх розчинів з різної концентрацією Fe^{3+} .
8. Заповнити таблицю.
9. За результатами вимірювань побудувати калібрувальний графік в координатах *оптична густина D – вміст Феруму (III)*.

№ зразка	Об'єм стандартного розчину Fe^{3+} , мл	Вміст Fe^{3+} в досліджуваному зразку, мг	Оптична густина D
Дистильована вода			
1	1		
2	2		
3	3		
4	6		
5	10		

Частина 2. Визначення вмісту Феруму у пробах води

Хід дослідю:

- 2.1. В мірні колби ємністю 100 мл відібрати по 50 мл досліджуваних проб води за допомогою піпетки відповідного об'єму.
- 2.2. В кожену колбу додати по 10 мл 17% розчину HCl та по 5 мл 10% розчину амоній персульфату.
- 2.3. Налаштувати спектрофотометр на довжину хвилі, за якою будувався калібрувальний графік (*див Частина 1 цієї роботи*)
- 2.4. Безпосередньо перед проведенням фотометричних вимірювань до підготовлених за пп.1-2 досліджуваних проб води додати 10 мл розчину $KSCN$ (NH_4SCN) і довести об'єм розчину до мітки дистильованою водою.
- 2.5. З мірної колби, що містить зразок підготовлений до аналізу, за допомогою піпетки Пастера відібрати необхідну кількість досліджуваного розчину та виміряти його оптичну густину D на попередньо визначеної довжині хвилі.
- 2.6. Повторити процедури за пп. 3 і 4 для всіх досліджуваних зразків води.
- 2.7. Заповнити таблицю.
- 2.8. За калібрувальним графіком, побудованим в першій частині роботи, визначити загальний вміст Fe^{3+} (мг) в аналіті.

2.9. Розрахувати масову концентрацію Феруму (мг/л) в досліджуваному зразку води за формулою:

$$X = \frac{m}{50} \cdot 1000$$

де m – вміст Феруму в досліджуваній пробі води, визначений за калібрувальним графіком, мг;

50 – об'єм досліджуваної проби води, мл;

1000 – коефіцієнт перерахунку концентрації Феруму у мг/л.

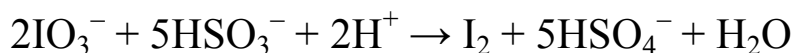
Проба <i>(короткий опис)</i>	Оптична густина D	Вміст Fe³⁺ в досліджуваному зразку, мг <i>(за калібрувальним графіком)</i>	Масова концентрація Феруму в досліджуваному зразку води (мг/л)

Робота №12

Кінетика окисно-відновних процесів. Реакція «Хімічний годинник»

Загальні відомості:

Вперше реакцію «Хімічний годинник» було відкрито швейцарським хіміком Хансом Генріхом Ландольтом у 1886 році. На даний час існує багато варіантів даної реакції, в яких основною та первинною умовою є змішування двох безбарвних розчинів. При змішуванні зазначених розчинів на першій стадії жодних видимих змін не відбувається. Але через деякий час за певними хімічними законами відбувається миттєве забарвлення реакційного розчину продуктами взаємодії складових обох вихідних розчинів. Одним з варіантів проведення даної реакції може бути реакція відновлення йодат-іонів гідросульфід-іонами, яка описується такою іонною схемою:



Хід досліду:

В даному експерименті ми будемо використовувати окисно-відновну реакцію між гідроген пероксидом та калій йодидом. Для перебігу реакції розчин гідроген пероксиду змішується зі складним розчином, що містить калій йодид, крохмаль та натрій тіосульфат. Через деякий час безбарвний розчин різко змінює забарвлення на інтенсивний темно-синій колір. Схема реакції може бути описана таким чином:



Слід зазначити, що виділення йоду в процесі реакції, особливо при використанні розбавлених розчинів, мало впливає на колір розчину – можлива лише поступова поява блідо жовтого забарвлення, час початку якого дуже складно зафіксувати. Але є дуже ефективний спосіб ідентифікувати наявність вільного йоду у розчинах, навіть дуже розбавлених, – за допомогою його комплексу з крохмалем, який має інтенсивно синій колір.

Вказана реакція може бути використана для початкового вивчення кінетики та швидкості хімічної реакції, а також їх залежності від впливу різних факторів (концентрації, температури тощо).

Посуд і обладнання:

піпетки 10 і 2 мл
стакани на 50 мл – 6 шт.
мірна колба на 100 мл – 2 шт.
пробірки
електронні ваги
секундомір

Реактиви:

розчинний крохмаль,
KI – 1,66 г
Na₂S₂O₃ – 0,745 г
H₂O₂ (6 % водний розчин),
1 М розчин HCl,
дистильована вода.

Техніка безпеки

При приготування розчинів реагентів необхідно забезпечити захист очей (окуляри, спеціальні екрани).

Гідроген пероксид, H_2O_2 – сильний окисник. Має подразнюючу дію при потраплянні на шкіру та слизові оболонки. Потрапляння концентрованих розчинів на органічні матеріали може викликати пожежу.

Виконання експерименту:

А. Приготування 0,01 М розчину калій йодиду:

1. Зважити 1,66 г твердого калій йодиду в маленькому стакані.
2. Додати невелику кількість дистильованої води і перемішати до повного розчинення солі. Обережно перенести розчин в 100 мл мірну колбу за допомогою маленької лійки.
3. Стакан і лійку обережно промити водою для забезпечення повного перенесення КІ в мірний посуд. Довести об'єм розчину дистильованою водою до 100 мл.
4. Закрити колбу корком та кілька разів перевернути для рівномірного розподілення солі в розчині.

Б. Приготування 0,03 М розчину натрій тіосульфату:

1. Зважити 0,745 г твердого натрій тіосульфату в маленькому стакані.
2. Додати невелику кількість дистильованої води і перемішати до повного розчинення солі. Обережно перенести розчин в 100 мл мірну колбу за допомогою маленької лійки.
3. Стакан і лійку обережно промити водою для забезпечення повного переносу $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в мірний посуд. Довести об'єм розчину дистильованою водою до 100 мл.
4. Закрити колбу корком та кілька разів перевернути для рівномірного розподілення солі в розчині.

В. Приготування розчинів гідроген пероксиду різної концентрації.

1. Відміряти 20 мл 6 % розчину H_2O_2 і перенести в стакан.
2. Відібрати з першого стакану 10 мл H_2O_2 , перенести в другий стакан і додати 10 мл H_2O для утворення розчину гідроген пероксиду з масовою часткою 3 %.
3. Операцію повторити кілька разів, поки не буде досягнута концентрація H_2O_2 0,375 %.

Г. Приготування розчину крохмалю.

1. Зробити пастоподібну суміш з 0,2 г розчинного крохмалю та декількох крапель H_2O в стакані або колбі.
2. Додати 100 мл киплячої води та ретельно перемішати.
3. За необхідності розчин підігріти до повного розчинення крохмалю.

Д. Проведення реакції «Хімічний годинник»

1. Підписати 3 пробірки літерами А, Б і В.

- Відміряти 2 мл 0,01 М розчину KI і перенести його в пробірку А.
- Відміряти 2 мл 6 % розчину H₂O₂ і перенести його в пробірку Б.
- Додати до розчину Б 5 крапель 1 М розчину HCl.
- Відміряти 0,25 мл 0,03 М розчину Na₂S₂O₃ і перенести його в пробірку В.
- Розчини з пробірок А і В одночасно додати в конічну колбу.
- Додати 5 крапель розчину крохмалю в конічну колбу і ретельно перемішати її вміст.
- Додати вміст пробірки Б в колбу та почати відлік часу за допомогою секундоміра. Одночасно перемішати реакційний розчин обережним збовтуванням протягом 10 – 15 с.
- Відзначити час, за який розчин забарвиться у синій колір, що свідчатиме про утворення комплексу йоду. Результат записати в таблицю.
- Повторити аналогічний експеримент з розчинами H₂O₂ різної концентрації.

Е. Розрахунки за реакцією.

- Розрахувати середній час, за який відбувається утворення комплексу йоду:

$$t_{\text{сеп}} = (t_1 + t_2 + t_3)/3$$

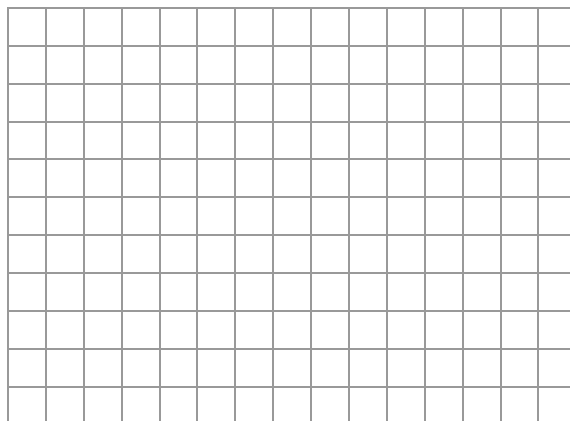
Концентрація H ₂ O ₂ , %	Час утворення синього комплексу йоду, с			
	t ₁	t ₂	t ₃	t _{сеп}
6				
3				
1,5				
0,75				
0,375				

- Визначити швидкість реакції за формулою:

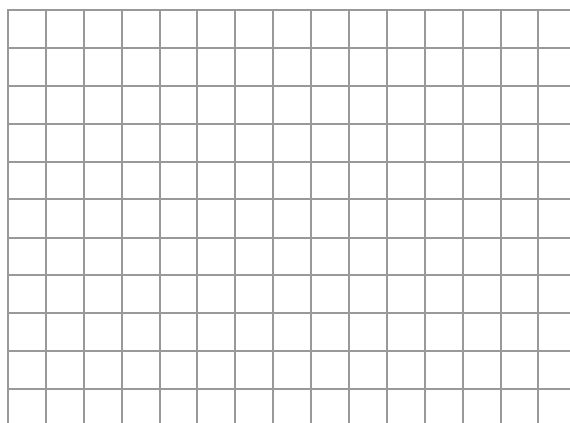
$$v = 1/t_{\text{сеп}}$$

Концентрація H ₂ O ₂ , %	t _{сеп} , с	v, с ⁻¹
6		
3		
1,5		
0,75		
0,375		

Є. Побудувати графік залежності часу реакції від концентрації гідроген пероксиду. Зробити висновок з отриманої залежності.



Ж. Побудувати графік залежності швидкості реакції від концентрації гідроген пероксиду.



З. Спланувати власний експеримент, щоб визначити, чи впливають концентрації інших компонентів на час утворення комплексу та, відповідно, на час реакції. Зробити відповідні висновки.

Список рекомендованой літератури

1. *Коровин Н.В.* Общая химия. Москва: Высшая школа, 2002.
2. *Сох Р.А.* Inorganic Chemistry. London: Taylor and Francis Group, 2004.
3. *Гринберг А.А.* Введение в химию комплексных соединений. Москва: Химия, 1966.
4. *Кукушкин Ю.Н.* Химия координационных соединений. Москва: Высшая школа, 1985.
5. *Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю., Савранский В.Н., Гарновский А.Д.* Координационная химия. Москва: Академкнига, 2007.
6. *Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А.* Химия координационных соединений. Москва: Высшая школа, 1990.
7. Nomenclature of inorganic chemistry. Norfolk: International Union of Pure and Applied Chemistry, 2005.
8. *Новаковский М.С.* Лабораторные работы по химии комплексных соединений. Харьков: Изд-во Харьковского университета, 1972.

