МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева»

Кафедра химии, технологии неорганических веществ и наноматериалов

Составитель
В. В. Ченская

ХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Методические указания к лабораторным занятиям и самостоятельной работе студентов всех форм обучения

Рекомендовано учебно-методической комиссией
Направление подготовки «18.03.01 Химическая технология»
в качестве электронного издания для использования
в учебном процессе

Кемерово 2017

Рецензенты:

Черкасова Елизавета Викторовна – доцент кафедры химии, технологии неорганических веществ и наноматериалов

Ченская Валентина Васильевна. Химия координационных соединений: методические указания к лабораторным занятиям и самостоятельной работе [Электронный ресурс]: для бакалавров направления подготовки 18.03.01 «Химическая технология», профиль «Химическая технология неорганических веществ», всех форм обучения / сост.: В. В. Ченская; КузГТУ. – Кемерово, 2017.

Методические указания включают общие методические указания по выполнению лабораторной работы по дисциплине «Химия координационных соединений», целью которых является практическая работа по изучаемому теоретическому курсу, рекомендации для самостоятельного изучения дисциплины.

© КузГТУ, 2017
© Ченская В. В.,
составление, 2017

Целью изучения дисциплины «Химия координационных соединений» является освоение студентами теоретических и практических знаний, приобретение умений и навыков при закреплении теоретических основ химии, химии элементов и их соединений, формирование естественнонаучного мировоззрения и представлений о дальнейшем развитии химической науки.

В процессе изучения дисциплины «Химия координационных соединений» предусматривается взаимосвязь аудиторной и самостоятельной работы студентов. Аудиторная работа включает выполнение лабораторного практикума.

1. Лабораторный практикум

К выполнению лабораторного практикума допускаются студенты, изучившие порядок работы в химической лаборатории и прошедшие инструктаж по технике безопасности.

Подготовка к лабораторной работе является одним из видов самостоятельной работы студентов и осуществляется заранее.

Для этого необходимо:

1) предварительно изучить соответствующие разделы теоретического курса;

2) внимательно ознакомиться с содержанием предстоящей лабораторной работы и заранее оформить экспериментальную часть, оставив место для записей соответствующих наблюдений и выводов во время проведения лабораторных работ;

3) защитить выполнение лабораторной работы у преподавателя, предъявив ему оформленную лабораторную работу и ответив на несколько вопросов по технике проведения лабораторной работы и обоснованности выполнения отдельных ее параграфов для подтверждения теоретических разделов курса.

Порядок работы в химической лаборатории

Все лабораторные работы выполняются каждый студентом самостоятельно на своем рабочем месте, которое закрепляется за ним на все время практикума. При выполнении работ необходимо соблюдать все меры предосторожности, последовательность операций и количественные соотношения веществ, указанные в руководстве.

Запрещается проводить эксперименты, не предусмотренные данной лабораторной работой.

Записи в тетради для лабораторных работ должны быть краткими, четкими и заноситься сразу же после окончания каждого опыта

Отчет о выполненной лабораторной работе должен быть аккуратно оформлен и содержать следующие сведения:

- ✓ дату выполнения лабораторной работы;
- ✓ номер и название работы;
- ✓ ответы на вопросы и упражнения к данной лабораторной работе;
- ✓ номера параграфов и названия опытов в экспериментальной части;
- ✓ рисунки приборов или схемы установок;
- ✓ уравнения всех химических реакций;
- ✓ необходимые расчеты, результаты наблюдения;
- ✓ подробные выводы.

Перед выполнением практикума студент обязан ознакомиться с настоящими методическими указаниями и с содержанием работ.

Лабораторная работа № 1.
Синтез и молекулярное строение тетрагидратагексаизотиоцианатохромата (III) калия

1. Цель работы

Синтез координационных соединений по известным методикам. Определение состава и изучение свойств синтезированных веществ.

2. Общие положения

Координационные соединения синтезируют в газовой или твердой фазах, но в подавляющем большинстве в водных и неводных растворах. Для всех типов растворителей наиболее существенную роль играют два фактора: полярность растворителя и его лигандные свойства. Процесс растворения солей рассматривается как донорно-акцепторное взаимодействие, в результате которого ионы металлов координируют молекулы растворителя. В водных растворах внутрисферные молекулы воды замещаются на другие лиганды, поэтому аквакомплексы являются весьма лабильными интермедиатами в реакциях обмена на другие лиганды. Принцип образования лабильных интермедиатов широко используется при синтезе координационных соединений.

При проведении синтезов координационных соединений в растворах актуальными являются вопросы растворимости исходных веществ и конечных продуктов. Один из путей изменения растворимости комплексов состоит в замене внешнесферных ионов, при этом один из продуктов реакции должен иметь хорошую растворимость, а другой – выпадать в осадок, что позволяет легко разделить образующиеся соединения. Движущей силой процессов, связанных с образованием малорастворимых осадков комплексов, является низкая энергия сольватации крупных анионов.

При синтезе координационных соединений часто растворитель является и лигандом, образующим комплекс. В этом случае получение соединений сводится к растворению соответствующей безводной соли и последующему удалению растворителя. Таким образом, было получено большое число диметилсульфоксидных и диметилформамидных комплексов.

Процесс образования некоторых комплексов можно ускорить высаливанием соединений из раствора в твердую фазу при добавлении небольшого количества воды. Эта операция основана на понижении растворимости вещества в смешанных растворителях.

1.1. Синтез $K_3[Cr(NCS)_6]\cdot 4H_2O$ из KNCS и $CrCl_3\cdot 6H_2O$

Выполнение работы. Смесь 15 г KNCS (1,55 моль) и 7,5 г $CrCl_3\cdot 6H_2O$ (0,028 моль) растворите в 30 см^3 дистиллированной воды, выпарьте на водяной бане досуха и тщательно разотрите в фарфоровой ступке. При нагревании экстрагируйте синтезированный комплекс 10–15 см^3 абсолютного этилового спирта в течение 15–20 минут.

Полученный спиртовый экстракт слейте в стакан. Эту операцию повторяйте до тех пор, пока новая порция спирта не будет окрашена в бледно-розовый цвет. Горячий раствор отфильтруйте и упарьте до начала кристаллизации. После охлаждения выпавшие кристаллы отожмите на фильтровальной бумаге, промойте эфиром и высушите на воздухе.

$K_3[Cr(NCS)_6]\cdot 4H_2O$ – красное вещество, растворимое в воде и спирте, нерастворимое в эфире. Выполните химический анализ на содержание хрома.

Определение донорных атомов лиганда, участвующих в образовании связи с ионом металла в координационном соединении.

1.2. Синтез $K_3[Cr(NCS)_6]\cdot 4H_2O$ из KNCS и хромовых квасцов

Выполнение работы. Приготовьте умеренно концентрированный раствор, содержащий 5,82 г (0,06 моль) KNCS и 5,0 г (0,01 моль) хромовых квасцов $K_2SO_4\cdot Cr_2(SO_4)_3\cdot 24H_2O$, нагревайте его в течение двух часов на водяной бане. В результате химической реакции

$$K_2SO_4\cdot Cr_2(SO_4)_3 + 12KNCS = 2K_3[Cr(NCS)_6] + 4K_2SO_4$$

цвет раствора постепенно изменяется от зеленого до красно-фиолетового. Раствор упаривайте до тех пор, пока вся смесь при охлаждении не затвердеет с образованием кристаллической массы, содержащей $K_3[Cr(NCS)_6]\cdot 4H_2O$ и K_2SO_4. Тонко растертую в фарфоровой ступке кристаллическую смесь обработайте этиловым спиртом, в котором $K_3[Cr(NCS)_6]\cdot 4H_2O$ хорошо растворим, а K_2SO_4 практически не растворим. Спиртовый раствор отфильтруйте; фильтрат упарьте на водяной бане до выделения кристаллов $K_3[Cr(NCS)_6]\cdot 4H_2O$. Полученную соль перекристал-

лизуйте из спирта. Выполните химический анализ на содержание хрома в $K_3[Cr(NCS)_6]\cdot 4H_2O$.

$K_3[Cr(NCS)_6]\cdot 4H_2O$ используется для получения координационных соединений металлов, обладающих способностью обратимо изменять окраску в определенном температурном интервале и благодаря этому перспективны в качестве термочувствительных материалов.

Контрольные вопросы и задания

1. Опишите методику синтеза тетрагидрата гексаизотиоцианатохромата (III) калия.

2. Определите центральный атом, внутреннюю и внешнюю сферы, Лиганды, координационное число в полученном соединении. Как установить массовую долю хрома в тетрагидратегексаизотиоцианатохромата(III) калия?

Список рекомендуемой литературы

1. Кумок, В. Н. Лабораторные работы по химии комплексных соединений / В. Н. Кумок, Н. А. Скорик. – Томск: Изд-во ТГУ, 1983. – 140 с.

2. Костромина, Н. А. Химия координационных соединений / Н. А. Костромина, В. Н. Кумок, Н. А. Скорик. – Москва: Высш. шк., 1990. – 432 с.

3. Руководство по неорганическому синтезу / под ред. Г. Брауэра. Т. 5. – Москва: Мир, 1985. – С. 1617–1621.

4. Руководство по неорганическому синтезу / И. П. Горичев, Б. Е. Зайцев, Н. А. Киприянов [и др.]. – Москва: Химия, 1997. – 320 с.

5. http: // chemworld.narod.ru / anchem / complex.doc.

Лабораторная работа № 2.
Определение содержания хрома в тетрагидратегексаизотиоцианатохромата(III) калия

Выполнение работы. Содержание хрома(III) установите йодометрическим методом после окисления Cr(III) в Cr(VI) пероксидом водорода в 0,1М растворе NaOH при pH 8.

2.1. Окисление Cr(III) в Cr(VI)

Навеску 0,2–0,3 г исследуемого соединения поместите в коническую колбу, добавьте 200 $см^3$ воды до полного растворения комплекса, 10 $см^3$ раствора аммиака (конц.) и 10 $см^3$ H_2O_2 (конц.). Раствор нагревайте до перехода розовой окраски в жёлтую, затем выдержите около 20 мин для полного разложения H_2O_2. После охлаждения раствор перенесите в мерную

колбу на 250 см^3, доведите дистиллированной водой до метки и перемешайте. Полученный раствор сохраните для опыта 2.3.

2.2. Установление концентрации рабочего раствора $Na_2S_2O_3$

В три конические колбы отберите аликвотные части (5–10 см^3) раствора $K_2Cr_2O_7$, с эквивалентной концентрацией 0,1н., приготовленного из фиксанала, добавьте 10 см^3 2н. раствора H_2SO_4 и 1 г сухого KI. Раствор хорошо перемешайте, закройте часовым стеклом и выдержите в тёмном месте около 5 мин. Затем к пробе добавьте около 100 см^3 воды и оттитруйте выделившийся I_2 раствором $Na_2S_2O_3$. Когда бурая окраска раствора постепенно перейдет в лимонно-жёлтую, прибавьте 1–2 см^3 раствора крахмала и продолжайте титровать до тех пор, пока окраска раствора не перейдет из синей в светло-зелёную.

Вычислите эквивалентную концентрацию раствора $Na_2S_2O_3$:

$$\omega_{Cr} = \frac{C_{экв}(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3) \cdot M(Cr) \cdot V_K \cdot 100}{3 \cdot V(K_2Cr_2O_7) \cdot 1000 gm_{(навески)}},$$

где $V(K_2Cr_2O_7)$ – объём аликвотной части раствора $K_2Cr_2O_7$, см^3;

$V(Na_2S_2O_3)$ – объём рабочего раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование, см^3;

$C_{экв}$ $(Na_2S_2O_3)$ – эквивалентная концентрация раствора, моль/л.

2.3. Определение массовой доли хрома в координационных соединениях

В три конические колбы отберите пипеткой аликвотную часть анализируемого раствора, полученного в опыте 2.1. В каждую колбу добавьте по 10 см^3 2н. раствора H_2SO_4 и 1 г сухого KI, закройте часовым стеклом и оставьте в темном месте на 5 мин. Выделившийся I_2 оттитруйте раствором $Na_2S_2O_3$. При значительном ослаблении бурой окраски введите 1–2 см^3 раствора крахмала, и продолжайте титровать до исчезновения синей окраски и появления светло-зелёной. Если синяя окраска раствора не возвратилась в течение 30 с, запишите результат и найдите массовую долю хрома (%) в образце:

$$\omega_{Cr} = \frac{C_{экв}(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3) \cdot M(Cr) \cdot V_K \cdot 100}{3 \cdot V(K_2Cr_2O_7) \cdot 1000 \cdot m_{(навески)}},$$

где M(Cr) – молярная масса хрома, г/моль;

$V_к$ – объём колбы, см^3.

Найденную величину массовой доли хрома в соединении сравните с вычисленной по химической формуле.

Контрольные вопросы и задания

1. С какой целью проводят окисление хрома(III) до хрома(VI)?

2. Какой аналитический метод используется при определении массовой доли хрома?

3. С какой целью проводят окисление хрома(III) в хром(VI) при подготовке к химическому анализу?

Список рекомендуемой литературы

1. Кумок, В. Н. Лабораторные работы по химии комплексных соединений / В. Н. Кумок, Н. А. Скорик. – Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1983. – 140 с.

2. Костромина, Н. А. Химия координационных соединений / Н. А.Костромина, В. Н. Кумок, Н. А. Скорик. – М. : Высш. шк., 1990. – 432 с.

3. Руководство по неорганическому синтезу / под ред. Г. Брауэра. Т. 5. – Москва: Мир, 1985. – С. 1617–1621.

4. Руководство по неорганическому синтезу / И. П. Горичев, Б. Е. Зайцев, Н. А. Киприянов [и др.]. – Москва: Химия, 1997. – 320 с.

5. http://chemworld.narod.ru/anchem/complex.doc.

Лабораторная работа № 3
Изучение устойчивости комплексных соединений меди (II), серебра, ртути (II)

Выполнение работы

Опыт 1. Получение комплексной соли меди

Налить в пробирку 1–2 мл раствора сульфата меди $CuSO_4$ и по каплям прибавить раствор аммиака NH_4OH. Наблюдать образование осадка основной соли меди $(CuOH)_2SO_4$. Отметить цвет осадка. Прилить избыток раствора аммиака. Получается раствор, содержащий комплексный ион $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Отметить цвет раствора.

Контрольные вопросы

1. Написать уравнение реакции образование основной соли $(CuOH)_2SO_4$.

2. Составить уравнение реакции получения комплексной соли меди.

Опыт 2. Получение комплексной соли ртути

Налить в пробирку 1–2 мл раствора нитрата ртути $Hg(NO_3)_2$ и добавить по каплям раствор иодида калия KI до появления ярко оранжевого осадка HgI_2. Слить с осадка жидкость. К осадку добавить раствор KI. Осадок растворяется с образованием комплексного иона $[HgI_4]^{2-}$.

Контрольные вопросы

1. Написать уравнение реакции образования иодида ртути.

2. Составить уравнение реакции получения комплексного соединения ртути.

Опыт 3. Получение комплексной соли серебра

Налить в пробирку 1–2 мл раствора $AgNO_3$ и добавить такой же объем раствора хлорида натрия NaCl. Отметить цвет осадка. Слить с образовавшегося осадка жидкость. К осадку добавить раствор аммиака NH_4OH. Наблюдать растворение осадка хлорида серебра. Раствор сохранить для следующего опыта.

Контрольные вопросы

1. Написать уравнение реакции взаимодействия $AgNO_3$ и NaCl.

2. Составить уравнение реакции образования $[Ag(NH_3)_2]Cl$.

Опыт 4. Разрушение комплексных соединений

К раствору комплексной соли серебра, полученной в предыдущем опыте, прибавить несколько капель концентрированной азотной кислоты до кислой реакции. Наблюдать выпадение белого осадка хлорида серебра

Контрольные вопросы

1. Закончить уравнение реакции $[Ag(NH_3)_2]Cl + HNO_3 \rightarrow$ ….

2. Объяснить разрушение комплексного иона.

Лабораторная работа № 4
Определение состава и константы устойчивости тартратного комплекса никеля (II)

1. Цель работы

Определение состава, концентрации и константы устойчивости тартратного комплекса никеля(II) путем измерения электрической проводимости по методу изомолярных серий.

2. Общие положения

Устойчивость координационных соединений включает в себя два абсолютно не связанных друг с другом понятия: термодинамическая и кинетическая устойчивости.

В качестве термодинамических критериев обычно используют энтальпии, энтропии и потенциалы энергии Гиббса, давление пара диссоциации или разложения, электродные потенциалы, энергию связи металл- лиганд, константы устойчивости. Состояние комплекса характеризуется тер-

минами устойчивый (стабильный) и неустойчивый (нестабильный). В качестве кинетических критериев используют такие характеристики как энергия активации, константы скорости (говорят об инертных и лабильных комплексах), механизм, а для твердых соединений – температуры максимального развития реакций разложения.

Существуют, по крайней мере, два подхода к экспериментальному определению устойчивости – прямой и косвенный.

Первый заключается в получении численных значений энергий, энтальпий, энтропий и прочих констант. Второй предполагает рассмотрение свойств (например, спектроскопических), которые можно отнести к тому или иному виду устойчивости в рядах соединений, когда перечисленные характеристики стабильности непосредственно получить не представляется возможным.

О стабильности координационных соединений в растворах судят по константам устойчивости.

Устойчивость комплексов характеризуют константами равновесия реакций их образования, которые называют константами устойчивости.

Константы равновесия реакций диссоциации комплексов называют константами неустойчивости.

Сопоставление констант устойчивости комплексов – реагента и продукта (при постоянном координационном числе) позволяет установить направление смещения равновесия в реакции обмена лигандами.

Для изучения комплексообразования в растворах применяются различные физико-химические методы: кондуктометрический, потенциометрический, спектрофотометрический и др.

В настоящей работе предлагается исследовать комплексообразование ионов никеля(II) с тартрат-ионами путем измерения электрической проводимости водного раствора по методу изомолярных серий (или непрерывных измерений).

3. Приборы и реактивы

Кондуктометр, колбы мерные ёмкостью 50 см^3 (28 шт.), пипетки на 10 см^3 (7 шт.), растворы $NiCl_2$ (0,25 моль/дм^3), $NaKC_4H_4O_6$ (0,25 моль/дм^3), $NaNO_3$ (0,75 моль/дм^3).

4. Порядок выполнения работы

1. Приготовьте растворы $NaNO_3$ переменной концентрации. Для этого в мерные колбы на 50 см^3 пипеткой внесите указанные в табл. 1 объёмы исходного раствора $NaNO_3$ (0,75 моль/дм^3) и долейте водой до метки.

Таблица 1

№ п/п	Объём раствора $NaNO_3$ (0,75моль/дм^3)	Концентрация раствора $NaNO_3$, моль/дм^3	$L \cdot 10^3$, См	$\chi(NaNO_3) \cdot 10^3$, См·см$^{-1}$
1	2			
	3			
3	4			

Измерьте электрическую проводимость (L) приготовленных растворов и рассчитайте значения удельной электрической проводимости $\chi(NaNO_3)$ по формуле

$$\chi = KL,$$

где K – константа кондуктометрической ячейки (значение K взять у лаборанта).

Постройте график в координатах $C(NaNO_3) – \chi(NaNO_3)$.

2. Приготовьте растворы $NiCl_2$ и тартрата калия-натрия $NaKC_4H_4O_6$ с переменной концентрацией компонентов. Для этого в мерные колбы на 50 см^3 пипетками внесите указанные в табл. 2 и 3 объёмы исходных растворов и добавьте рекомендуемое количество раствора $NaNO_3$ с концентрацией 0,75 моль/дм^3 (для сохранения ионной силы). Содержимое всех колб доведите водой до метки.

Таблица 2

№ п/п	Объём, см^3		Концентрация, моль/дм^3		$L \cdot 10^3$, См	$\chi \cdot 10^3$, См·см$^{-1}$		
	$NiCl_{22}$, 0,25 моль/м^3	$NaNO_3$, 0,75 моль/дм^3.	$C(NiCl_2)$	$C(NaNO_3)$		$NiCl_2 + NaNO_3$	$NaNO_3$	$NiCl_2$
1	2	8						
2	3	7						
3	4	6						

Таблица 3

№ п/п	Объём, см^3		Концентрация, моль/дм^3		$L \cdot 10^3$, См	$\chi \cdot 10^3$, См·см$^{-1}$		
	$NaKC_4H_4O_6$, 0,25моль/дм^3	$NaNO_3$, 0,75 моль/дм^3	$C(NaKC_4H_4O_6)$	$C(NaNO_3)$		$NaKC_4H_4O_6 + NaNO_3$	$NaNO_3$	$NaKC_4H_4O_6$
1	2	8						
2	3	7						
3	4	6						

Измерьте электрическую проводимость (L) приготовленных растворов и рассчитайте значения удельной электрической проводимости $\chi(NiCl_2 + NaNO_3)$ и $\chi(NaKC_4H_4O_6 + NaNO_3)$ по формулам:

$$\chi(NiCl_2) = \chi(NiCl_2 + NaNO_3) - \chi(NaNO_3);$$

$$\chi(NaKC_4H_4O_6) = \chi(NaKC_4H_4O_6 + NaNO_3) - \chi(NaNO_3).$$

Значения $\chi(NaNO_3)$, соответствующие концентрациям растворов, возьмите из табл. 1.

3. Из исходных растворов $NiCl_2$ и $NaKC_4H_4O_6$ с концентрацией 0,25 моль/дм^3 приготовьте серию растворов, содержащих различные соотношения $NiCl_2$ и $NaKC_4H_4O_6$. Для этого в мерные колбы на 50 см^3 пипетками внесите указанные в табл. 4 объёмы исходных растворов и долейте водой до метки.

Таблица 4

№ п/п	Объём, см^3		Концентрация, моль/дм^3		$L \cdot 10^3$, См	$\chi \cdot 10^3$, См·см$^{-1}$		
	$NiCl_2$, 0,25 моль/дм^3	N $NaKC_4H_4O_6$, 0,25 моль/дм^3	$C(NiCl_2)$	$C(NaKC_4H_4O_6)$		смеси	$\chi(NiCl_2) + \chi(NaKC_4H_4O_6)$	$\Delta\chi$
1	2	8						
2	3	7						

Измерьте электрическую проводимость смеси (Lсм) приготовленных растворов и рассчитайте удельную электрическую проводимость (χсм). Вычислите Δχ по формуле

$$\Delta\chi = (\chi(NiCl_2) + \chi(NaKC_4H_4O_6)) - \chi см$$

Значения $\chi(NiCl_2)$ и $\chi(NaKC_4H_4O_6)$, соответствующие концентрациям растворов, возьмите из табл. 2 и 3.

4. Постройте график в координатах «состав раствора» – Δχ. По графику определите состав тартратного комплекса никеля(II) (максимум Δχ соответствует наиболее вероятному соотношению компонентов в комплексе).

5. Рассчитайте константу устойчивости комплекса $NiC_4H_4O_6$, которая является константой равновесия процесса

$$Ni^{2+} + C_4H_4O^{2-} <— > NiC_4H_4O_6;$$

$$K = C\ (NiC_4H_4O_6)/\ C\ (C_4H_4O^{2-})\cdot C\ (Ni^{2+})$$

Константу K можно рассчитать по уравнению:

$$K = \frac{C_к}{(C(NiCl_2)\ C_к)\ \bullet (C(NaKC\ C_4H_4O_6)\ C_к)}$$

Поскольку 1 моль комплекса содержит 1 моль Ni^{2+} и 1 моль $C_4H_4O_6$, можно записать:

$$\Delta\chi\cdot 10^3 = Cк\cdot\lambda\ (C_4H_4O_6^{2-}) + Cк\cdot\lambda\ (Ni^{2+}) - Cк\cdot\lambda\ (NiC_4H_4O_6),$$

где $\lambda°(C_4H_4O_6^{2-})$, $\lambda°(Ni^{2+})$ – предельные молярные электрические проводимости $C_4H_4O_6^{2-}$ и Ni^{2+}, равные соответственно130 и 108 $См\cdot см^2\cdot моль^{-1}$ (T = 298 K);

$\lambda°(Ni\ C_4H_4O_6)$ – предельная молярная электрическая проводимость комплекса. Так как комплекс $Ni\ C_4H_4O_6$ – неэлектролит, то $\lambda°(Ni\ C_4H_4O_6) = 0$.

Из уравнения (11) следует, что

$$Cк = \Delta\chi\ 10^3/238.$$

Подставляя найденную величину Ск в уравнение, вычислите значение константы устойчивости K.

Контрольные вопросы

1. Сформулируйте различие между константами устойчивости и нестойкости комплексов.

2. Какие факторы определяют устойчивость координационных соединений?

3. Какие процессы характеризуют величины последовательных и общей констант устойчивости?

4. Как можно кондуктометрическим методом определить состав внутренней сферы комплекса?

5. В каких случаях можно кондуктометрически определить константу устойчивости комплекса?

6. Как определяют состав комплекса методом изомолярных серий?

Список рекомендуемой литературы

1. Практикум по физической химии / под ред. М. И. Гельфмана. – СПб.: Лань, 2004. – 256 с.

2. Гельфман, М. И. Химия координационных соединений / М. И. Гельфман, Т. Г. Черкасова; КузГТУ. – Кемерово, 2007. – 112 с.

3. Киселёв, Ю. М. Химия координационных соединений / Ю. М. Киселёв, Н. А. Добрынина. – Москва: Академия, 2007. – 352 с.

Лабораторная работа № 6
ИК-спектроскопическое определение координации лиганда в комплексных соединениях

Каждое соединение имеет свою собственную и неповторимую картину ИК спектра. Структурные элементы характеризуются поглощением в разных областях ИК спектра, при этом возбуждаются различные типы валентных и деформационных колебаний.

Можно выделить два основных вида колебаний: растягивающие (при колебании меняется длина связи) – их называют валентными (симметричные и асимметричные), и изгибающие (сопровождающиеся изменением валентного угла) – деформационными. Валентные колебания обозначают символом υ, деформационные, происходящие в плоскости, – δ, деформационные межплоскостные – π(или ρ). Деформационные колебания классифицируют также по типу деформации: ножничные, веерные, крутильные, маятниковые.

Интенсивность наблюдаемых полос поглощения определяется основным правилом отбора: чем больше изменение дипольного момента при колебаниях, тем больше интенсивность полос. Более интенсивными всегда являются полосы поглощения молекул или групп, состоящих из атомов различной электроотрицательности. Например, связи C–C дают слабые, связи C–N, C–O, C=O и C≡N – интенсивные полосы поглощения. Для обозначения интенсивности полос в ИК спектроскопии обычно применяют качественные характеристики: о.с. (очень сильная), с. (сильная), ср. (средняя), сл. (слабая).

Интенсивные полосы поглощения, относящиеся к основным переходам функциональной группы, называют «характеристическими». Их можно использовать для идентификации полос, принадлежащих специфическим группам.

Таблица 1

Спектральные области, в которых проявляются характеристические частоты различных групп

Диапазон, $см^{-1}$	Спектральная информация
3600–2500	υ атомов H, связанных с C, O, N, S
2400–2100	υ C≡C, C≡N, N≡N υ P─H, Si─H
2200–1900	υ C=C=C, C=C=O, N=C=C, N=C=S υ ─N=C=N, ─O─C≡N, ─S─C≡N
1850–1750–1600	υ C=O, C=C, C=N, N=O υ NO2, C=NR2
1650–1450	δ N─H, υ N=N
1450–1300–1250	δ CH, $υ_s$ NO2, $υ_{as}$ S=O, δ OH, υ C─H
1300–1000	υ C─O, C─N, C=S, P=O, C─F υ S=C, Si─O, P─O─C, P─OH, S=O
1000–800	δ CH, υ S─O, δ NH
750–695	υ C─Cl, C─Br, C─I

Инфракрасные спектры поглощения комплексных соединений являются важным источником информации об их строении. Они указывают на изменения, претерпеваемые лигандом при его координации, симметрию координационной сферы, прочность связи металл–лиганд.

ИК спектр комплексного соединения зависит от его геометрии. По числу характеристических полос в ИК спектре можно судить о симметрии комплекса, так как число компонентов, на которое расщепляется какая-либо полоса поглощения лиганда, определяется числом лигандов одного вида в комплексе и симметрией последней.

Колебательные спектры комплексных соединений подразделяют на высокочастотные (4000–650 $см^{-1}$) и низкочастотные (650–50 $см^{-1}$). В высокочастотной области проявляются характеристические полосы донорных групп лиганда (C=O, OH и др.). В низкочастотной области проявляются полосы колебаний металл–лиганд. Отнесение этих полос затруднено, так

как в этом же диапазоне лежат полосы деформационных колебаний циклических лигандов, маятниковых колебаний и колебаний решётки.

Исследование координационных соединений по колебательным спектрам включает обычно два этапа: исследование спектров лиганда и исследование спектров комплекса.

При исследовании спектров лиганда прежде всего выполняют отнесение полос поглощения. Для этого используют групповые характеристики частоты, которые установлены для многих неорганических и органических соединений.

3. Порядок выполнения работы

Получите у преподавателя ИК спектры диметилформамида, диметилсульфоксида, тетрагидратагексаизотиоцианатохромата(III) калия $K_3[Cr(NCS)_6]\cdot 4H_2O$ и двойных комплексных соединений типа $[MeLx][Cr(NCS)_6]\cdot nH_2O$. Заполните табл. 2, отметив частоты полос поглощения и выполнив их отнесение. Сделайте вывод о способе координации лиганда металлом.

Таблица 2

ИК спектры лиганда и соединения $[MeLx][Cr(NCS)_6]\cdot nH_2O$

Частота поглощения, $см^{-1}$			
лиганд	$K_3[Cr(NCS)_6]\cdot 4H_2O$	комплекс	отнесение

Список рекомендуемой литературы

1. Кумок, В. Н. Лабораторные работы по химии комплексных соединений / В. Н. Кумок, Н. А. Скорик. – Томск: Изд-во ТГУ, 1983. – 140 с.

2. Накамото, К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – Москва: Мир, 1966. – 411 с.

Лабораторная работа № 7
Изучение процесса термолиза двойных комплексных солей

1. Цель работы

Изучение процессов термического разложения гекса(изотиоцианато)-хроматов (III) комплексов редкоземельных элементов(III) с ε-капролактамом.

2. Общие положения

Гетеробиметаллические разнолигандные комплексы перспективны для создания полифункциоальных материалов, а также молекулярных и ионных предшественников. Термическое разложение двойных комплексных солей, состоящих из комплексного катиона и аниона с разными цен-

тральными атомами, позволяет получать смеси оксидов металлов, равномерно распределённых на наноуровне, причём процесс протекает при относительно невысоких температурах. В этом плане интерес представляют гекса (изотиоцианато)хроматы (III) редкоземельных элементов с ε-капролактамом (ε-$C_6H_{11}NO$).

Термический анализ объединяет группу неизотермических методов исследования, для которых общим является изучение изменения какого-либо свойства системы в зависимости от температуры. Основными методами термического анализа являются: дифференциальный термический анализ (ДТА), регистрирующий разность между температурой образца и температурой эталона; динамическая термогравиметрия, в качестве температурной функции фиксирующая либо изменение массы образца (термогравиметрический анализ – ТГ), либо скорость этого изменения (дифференциальная термогравиметрия – ДТГ).

С помощью дериватографа или термоанализатора проводят одновременно дифференциальный термический анализ и регистрируют динамическую термогравиметрию. На кривых термического анализа (рис. 1) одновременно фиксируются температура печи (кривая Т), изменение массы образца (кривая ТГ), дифференциальная кривая изменения массы (кивая ДТГ) и разность температур образца и эталона (кривая ДТА). Кривая ТГ фактически является интегральной кинетической кривой, ДТА и ДТГ представляют собой дифференциальные кинетические кривые. При наличии превращения в исследуемом образце на дифференциальной кривой (ДТА) наблюдается резкое отклонение: в случае поглощения тепла системой (при эндотермическом эффекте) кривая отклоняется вниз, в случае выделения тепла (при экзотермическом эффекте) – вверх. После окончания превращения разность температур вещества и эталона в идеальном случае стремится к нулю, т. е. дифференциальная запись должна вновь идти параллельно оси. Начало отклонения кривой ДТА от горизонтали указывает на начало превращения в периферийных слоях образца, максимальное отклонение кривой ДТА отвечает моменту почти полного превращения при соответствующей температуре.

По кривой ТГ находят степень превращения образца, если реакции сопровождаются изменением массы. Для этого находят изменение массы образца $\Delta m\infty$ между двумя точками кривой ТГ, соответствующими ее горизонтальному ходу (и нулевому уровню кривой ДТГ) до и после реакции. Тогда потеря массы в интервале температур экзо- и эндоэффектов на кривой ТГ ($\Delta m\infty$), будучи отнесена к Δm, дает степень превращения (α) в данный момент времени. Изучение термического разложения координационных соединений позволяет судить об их термической стойкости. Для этого обычно используют температуры начала термолиза, которые являются кинетическими характеристиками устойчивости и не могут быть применены непосредственно для вывода о термодинамической устойчиво-

сти координационных соединений. Сопоставляя температуры начала термолиза в рядах соединений, можно выявить влияние на реакционную способность вещества различных факторов: природы центрального катиона, лиганда, внешнесферного иона и др.

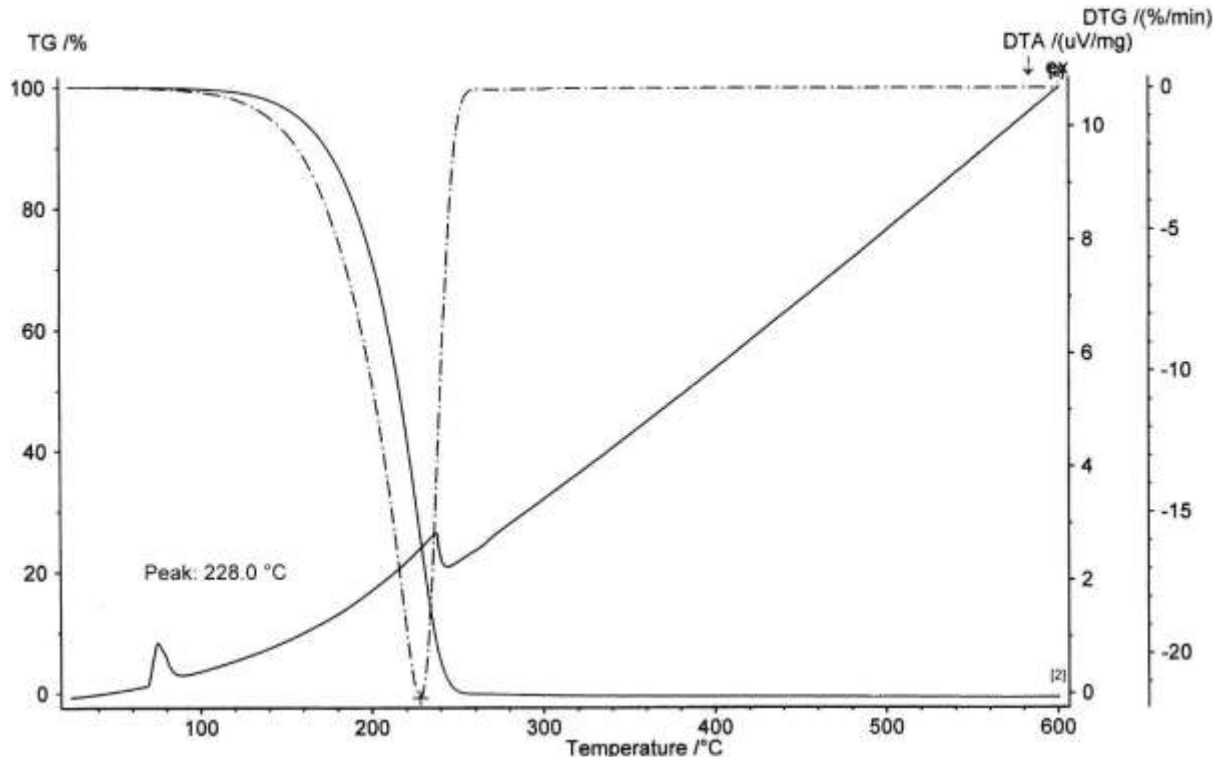

Рис. 1. Кривые термического разложения ε-капролактама (ε-$C_6H_{11}NO$) в атмосфере гелия

Реакции термического разложения, как правило, являются эндотермическими. С экзотермическим эффектом и с изменением массы проходят реакции взаимодействия вещества с газовой атмосферой, в которую оно помещено. Процессы, идущие без изменения массы, как правило, соответствуют фазовым переходам, в том числе изомеризации вещества. Типы твердофазных термических превращений координационных соединений разнообразны.

Изучение термического разложения координационных соединений позволяет судить об их термической стойкости. Для этого обычно используют температуры начала термолиза, которые являются кинетическими характеристиками устойчивости и не могут быть применены непосредственно для вывода о термодинамической устойчивости координационных соединений. Сопоставляя температуры начала термолиза в рядах соединений, можно выявить влияние на реакционную способность вещества раз личных факторов: природы центрального катиона, лиганда, внешнесферного иона и др.

Реакции термического разложения, как правило, являются эндотермическими. С экзотермическим эффектом и с изменением массы проходят реакции взаимодействия вещества с газовой атмосферой, в которую оно помещено.

Процессы, идущие без изменения массы, как правило, соответствуют фазовым переходам, в том числе изомеризации вещества. Типы твердофазных термических превращений координационных соединений разнообразны.

Таким образом, термический анализ координационных соединений позволяет судить о термической стойкости соединений; определять гидратный состав; обнаруживать ряд процессов, сопровождающих разложение вещества: реакции изомеризации, процессы полимеризации и деполимеризации, окислительно-восстановительные реакции между катионом и лигандами; обнаружить и затем выделять соединения, синтез которых другими способами затруднителен.

Для идентификации образующихся продуктов разложения данные термического анализа дополняют химическим анализом твердых остатков и газообразных продуктов на разных этапах превращения, а также ИК спектроскопическим, рентгенофазовым и другими методами исследования. Дополнительную информацию может дать запись термических кривых при понижении температуры: тепловые эффекты обратимых процессов обнаруживаются (с обратным знаком) при тех же температурах, что и при нагреве.

3. Порядок выполнения работы

Получите у лаборанта термограммы координационных соединений $[Ln(C_6H_{11}NO)8][Cr(NCS)_6]$, где Ln – трехзарядный ион редкоземельного элемента.

Для интерпретации процессов термического разложения комплексов состава $[Ln(C_6H_{11}NO)_8][Cr(NCS)_{6]}$ сняты кривые термического разложения ε-капролактама $K_3[Cr(NCS)_6]\cdot 4H_2O$.

При нагревании ε-$C_6H_{11}NO$ на кривой ДТА (рис. 1) наблюдаются два пика: первый при 69 ºС, не сопровождающийся потерей массы образца, соответствует плавлению образца, второй при 269 ºС отражает процесс кипения, в результате которого происходит полная потеря массы.

Процессы термолиза $K_3[Cr(NCS)_6]\cdot 4H_2O$ в атмосфере гелия характеризуются рядом эффектов на кривых ДТА, ДТГ и ТГ. Вначале происходит ступенчатое отщепление молекул воды. При 200 ºС потеря массы составляет 9,64 %, что соответствует удалению 3,16 молекул воды.

При температуре 269 ºС потеря массы составляет 15 %. Полному удалению воды соответствует потеря массы 12,22 %. Одновременно с полным обезвоживанием начинается разложение анионной части комплекса, которое носит ступенчатый характер. Наибольший эндотермический эф-

фект разложения изотиоцианатохромат (III)-иона при 419,7 ºС (потеря массы 18,33 %). Вместе с процессами термодеструкции протекают реакции взаимодействия продуктов термолиза, характеризующиеся экзотермическими эффектами в интервале температур 600–1000 ºС. При этом продолжается плавная потеря массы исходного вещества, составляющая 59,58 % при 999,3 ºС.

Сравните термограмму исследуемого координационного соединения Проведите отнесение эффектов к определенным процессам, укажите температуру протекания процесса, вычислите массу летучего продукта, удаляющегося в ходе реакции, и степень превращения комплексного соединения.

Представьте полученные результаты термического анализа координационного соединения в виде таблицы. Сделайте заключение о термической устойчивости исследуемого соединения.

Контрольные вопросы

1. Назовите методы термического анализа.
2. Назовите типы твердофазных термических превращений координационных соединений.
3. Как влияет скорость нагрева на характер кривых термического анализа?
4. Установите порядок реакции разложения двойных комплексных солей при нагревании.
5. Как влияет природа редкоземельного элемента (Ln) на термическую устойчивость соединений $[Ln(C_6H_{11}NO)_8][Cr(NCS)_6]$?

Список рекомендуемой литературы

1. Термический анализ комплексов гекса(изотиоцианато)хроматов(III) редкоземельных элементов(III) с ε-капролактамом / Е. В. Черкасова, Ю. Ф. Патраков, Б. Г. Трясунов, Т. Г. Черкасова, Э. С. Татаринова // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 54. – № 10. – С. 1700–1704.
2. Уэнландт, У. Термические методы анализа. – Москва: Мир, 1978. – 526 с.
3. Кукушкин, Ю. Н. Химия координационных соединений. – Москва: Высш. шк., 1985. – 455 с.
4. Физические методы исследования неорганических веществ / под ред. А. Б. Никольского. – Москва: Академия, 2006. – 448 с.

2. САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА

Самостоятельная работа – это планируемая учебная и научная работа, выполняемая по заданию преподавателя под его руководством. Она является неотъемлемой составляющей образовательного процесса в высшем учебном заведении, объективным условием формирования познавательной активности и самостоятельности при обучении.

Обязательной характеристикой результативной самостоятельной работы студентов выступает их мыслительная активность, с ее составляющими: анализом и синтезом. Она формирует исполнительность, творческую активность и самостоятельность как качества личности, способность выявлять проблемы, искать и находить пути их решения, применять результаты решения на практике.

Перечень вопросов для самостоятельного изучения дисциплины

№ недели	Тема самостоятельной работы	Перечень рассматриваемых вопросов для самостоятельного изучения
1	Тема 1. Введение	Основные понятия координационной химии. Изомерия координационных соединений. Номенклатура [1-6]
2	Тема 2. Природа химической связи в координационных соединениях	Квантово-механические представления – метод валентных связей. Донорно-акцепторный механизм образования координационных соединений. Гибридизация атомных орбиталей. Дативные связи [1-6]
3	Тема 2.1. Основные положения теории кристаллического поля	Спектрохимический ряд лигандов. Объяснение свойств комплексов с позиций теории кристаллического поля. Основные положения теории поля лигандов [1-5]
4	Тема 3.1. Термодинамика комплексообразования в растворах	Энтропия и энтальпия комплексообразования. Хелатный эффект. Образование и разрушение комплексов в растворах. Влияние природы лигандов и растворителя на термодинамическую устойчивость [1-5]
5	Тема 4. Взаимное влияние лигандов	Трансвлияние, открытое И. И. Черняевым. Ряд трансвлияния лигандов в комплексах Pt(II). Объяснение закономерностей реакций замещения с позиций закономерности трансвлияния. Теории трансвлияния. Цис-влияние [1-5]
6	Тема 5. Окислительно-восстановительные свойства	Координационные соединения как окислители и восстановители. Окислительно-восстановительные свойства. Стабилизация низших валентных состояний. Окислительно-восстановительные превращения координационных соединений [1-6]
7	Тема 6. Кислотно-	Кислотно-основные свойства комплексных

№ недели	Тема самостоятельной работы	Перечень рассматриваемых вопросов для самостоятельного изучения
	основные свойства комплексных соединений	соединений. Амидореакция Чугаева. Факторы, от которых зависят кислотные свойства лигандов. Трансвлияние и кислотно-основные свойства. Связь между акватационными и протолитическими равновесиями [1-5]
8	Тема 7. Синтез координационных соединений	Теоретические основы синтеза координационных соединений. Термодинамический и кинетический факторы. Влияние pH-среды. Термические превращения координационных соединений [1-5]
9	Заключение	Применение координационных соединений в науке и технике [1, 2, 5, 8]

Для самостоятельной работы студентов необходимы рабочие тетради с содержанием конспекта текущих лекций и выполненных заданий.

Текущая аттестация студентов – оценка знаний и умений проводится постоянно на лабораторных занятиях с помощью выполнения контрольных заданий; оценки самостоятельной работы студентов.

Промежуточная аттестация студентов проводится в форме итогового контроля по дисциплине – зачета.

Тема 1. Введение

Основные понятия координационной химии. Комплексообразователь. Лиганды. Координационное число. Внутренняя и внешняя сферы. Классификация лигандов. Дентатность. Основные типы координационных соединений: ацидокомплексы, аммиакаты и аминаты, аква- и гидроксокомплексы, гидридные комплексы, соединения с ненасыщенными лигандами, много-ядерные комплексы. Изомерия координационных соединений. Номенклатура. Методы исследования координационные соединения [1-6].

Домашнее задание

1. Какие химические соединения называются координационными?
2. Перечислите основные положения координационной теории Вернера.
3. Могут ли быть комплексообразователями катионы, анионы, нейтральные молекулы? Приведите примеры.
4. Что называется координационной емкостью (дентатностью) лиганда? Приведите примеры координационных соединений с лигандами различной дентатности.
5. Какие лиганды относятся к амбидентатным?
6. Как можно классифицировать координационные соединения в зависимости от заряда внутренней сферы?

7. Как классифицируются координационные соединения в зависимости от природы лигандов?

8. Что называется координационным числом?

9. Какие соединения называются хелатными?

10. Какие комплексы относятся к одноядерным и к многоядерным?

11. Какие лиганды получили название мостиковых?

12. Какие соединения называют двойными комплексными солями (ДКС)?

13. Чему равны степень окисления и координационное число центрального атома, координационная емкость лигандов и заряд внутренней сферы в соединениях:

а) $[Cd(NH_3)_6]SO_4$ б) $[Co(en)_3]Cl_3$

в) $K_3[Ir(C_2O_4)_2Cl_2]$ г) $H[AuCl_4]$

д) $K_2[Hg(SCN)_4]$ е) $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$

ж) $[Cr(H_2O)_2(NH_3)_4]Cl_3$ з) $NH_4[Cr(NCS)_4]$.

14. Напишите координационные формулы соединений меди(I и II), в которых лигандами являются молекулы и ионы: NH_3, CN^-, Cl^-, $S_2O_3^{2-}$. Координационное число Cu(I) равно 2, Cu(II) равно 4.

15. Напишите координационные формулы всех возможных соединений платины(II), в которых лигандами являются бромид-ионы и молекулы аммиака.

Тема 2. Природа химической связи в координационных соединениях

Квантово-механические представления – метод валентных связей. Донорно-акцепторный механизм образования координационных соединений. Гибридизация атомных орбиталей центрального атома и пространственная конфигурация комплекса. Дативные π-связи.

Домашнее задание

1. Перечислите теоретические модели, используемые для описания химической связи в координационных соединениях. Оцените их пригодность для описания энергетики, спектральных свойств, магнетизма.

2. Перечислите основные положения метода валентных связей.

3. Поясните терминологию: ионные и ковалентные комплексы, спин-свободные, спин-связанные, внешне- и внутриорбитальные комплексы.

4. В какой квантово-механической модели учитывается структурный фактор?

5. Опишите основные положения теории кристаллического поля.

6. Какой фактор вызывает расщепление вырожденных состояний?

7. Изобразите схематически расщепление d-орбиталей металла в октаэдрическом, тетраэдрическом и квадратном поле лигандов.

8. Какие факторы определяют силу кристаллического поля? Какие поля принимают в теории кристаллического поля?

9. Как определяют высоко- и низкоспиновые комплексы? От чего зависит выбор такого описания комплекса?

10. Что называется параметром расщепления Δ? От чего зависит величина параметра расщепления?

11. Какую информацию дают спектрохимические ряды лигандов?

12. Как вычислить энергию стабилизации кристаллическим полем?

13. Почему $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ диамагнитен, а $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ – парамагнитен? Объясните это с позиций метода ВС и теории кристаллического поля.

14. В чем заключается эффект Яна–Теллера? Для каких комплексов он характерен?

15. Как с позиций теории кристаллического поля объясняется цветность соединений?

Тема 3. Термодинамика комплексообразования в растворах

Энтропия и энтальпия комплексообразования. Первичная и вторичная диссоциация комплекса. Ступенчатые и общие константы образования. Хелатный эффект. Образование и разрушение комплексов в растворах. Влияние природы лигандов и растворителя на термодинамическую устойчивость. Транс-влияние и константы устойчивости. Соотношение между термодинамической устойчивостью и кинетической лабильностью комплекса [1-6].

Домашнее задание

1. Составьте уравнения первичной и вторичной диссоциации комплексов:

а) сульфата тетрамминмеди(II);

б) тетрабромоплатината(II) натрия.

2. Сформулируйте различие между константами устойчивости, нестойкости и образования комплексов.

3. Запишите уравнение диссоциации в водном растворе соли $K_2[Ni(CN)_6]$ и комплексного иона $[Ni(CN)_4]^{2-}$, выражения для общих констант устойчивости βn и нестойкости K_H, для ступенчатых констант диссоциации Ki комплексного иона. Как связаны между собой величины βn и K_H, а также со ступенчатыми константами диссоциации Ki?

4. Какие факторы определяют устойчивость координационных соединений?

5. Как влияет изменение энтропии на константы устойчивости?

6. В чем состоит различие между термодинамическими и концентрационными константами нестойкости?

7. С изменением какой термодинамической функции связаны величины констант нестойкости?

8. Какие кислоты относятся к жестким, а какие – к мягким?

9. В чем заключается концепция жестких и мягких кислот и оснований?

10. Какой характер химической связи преобладает в координационных соединениях, образованных мягкими кислотами и основаниями?

11. Какие ионы металлов координируют тиоцианат-ион через атом азота, а какие – через атом серы?

12. В чем сущность хелатного эффекта?

Тема 4. Взаимное влияние лигандов

Трансвлияние, открытое И. И. Черняевым. Ряд трансвлияния лигандов в комплексах Pt (II). Объяснение закономерностей реакций замещения с позиций закономерности трансвлияния. Теории трансвлияния. Трансвлияние по Гринбергу. Трансэффект по Чатту. Кинетика реакций замещения и изотопного обмена лигандов. Инертные и лабильные комплексы. Кинетика и трансвлияние. Цис-влияние.

Домашнее задание

1. В чем состоит сущность трансвлияния?

2. Приведите ряд лигандов, расположенных по их транс-влиянию.

3. Почему строение комплекса состава $[Pt(NH_3)C_2H_4Cl_2]$ зависит от порядка введения лигандов?

4. Предложите схемы синтеза следующих координационных соединений исходя из $K_2[PtCl_4]$:

а) цис-$[PtPy_2Cl_2]$

б) транс-$[Pt(NH_3)_2I_2]$

в) цис-$[PtNH_3PyCl_2]$

г) транс-$[PtNH_3PyCl_2]$.

5. Почему образование π-дативной связи между центральным атомом или гандом ускоряет замещение лиганда в транс-положении?

6. В каких случаях проявляются одновременно δ-транс- и π-транс-эффекты?

7. В чем заключается эффект цис-влияния?

Тема 5. Окислительно-восстановительные свойства

Координационные соединения как окислители и восстановители. Окислительно-восстановительные свойства. Окислительно-восстановительные потенциалы. Влияние природы комплексообразователя, состава внутренней сферы, природы лигандов на окислительно-восстановительные свойства. Стабилизация низших валентных состояний π-лигандами. Окислительно-восстановительные превращения координационных соединений: окисление и восстановление центрального атома и ли-

гандов, внутрисферное взаимодействие между комплексообразователем и лигандами.

Домашнее задание.

1. Какие свойства координационных соединений характеризуют величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов?

2. Опишите реакции окислительного присоединения и восстановительного элиминирования.

3. Какие окислительно-восстановительные реакции называют комплементарными и некомплементарными?

4. Сформулируйте условия, при которых окислительно-восстановительная реакция протекает самопроизвольно.

5. Могут ли самопроизвольно протекать следующие реакции:

а) $K_2[PdCl_6] + K_2[PtCl_4] = K_2[PdCl_4] + K_2[PtCl_6]$

б) $K_2[PtBr_6] + K_2[PdBr_4] = K_2[PtBr_4] + K_2[PdBr_6]$

6. Чем объяснить, что в большинстве случаев комплексообразование приводит к ослаблению окислительных свойств иона металла, находящегося в высшей степени окисления?

7. В каких случаях происходит окислительно-восстановительное взаимодействие между центральным атомом и лигандами. Приведите примеры.

Тема 6. Кислотно-основные свойства комплексных соединений

Кислотно-основные свойства комплексных соединений. Аквагидроксо превращения. Амидореакция Чугаева. Факторы, от которых зависят кислотные свойства лигандов: степень окисления комплексообразователя, заряд внутренней сферы, кислотные свойства в некоординированном состоянии, состав внутренней сферы.

Домашнее задание.

1. Кислотные или основные свойства характерны для комплекса $[Sn(OH)_2]^{2-}$ в водном растворе?

2. Какое значение (>0 или <0) принимает водородный показатель в водном растворе $[B(OH)^4]^-$?

3. Почему комплекс $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ в водном растворе кислотных свойств не проявляет, а $[Pt(NH_3)_3C_2H_4]^{2+}$ является слабой кислотой?

4. Какой из комплексов хрома(III) является более сильной кислотой: $[Cr(NH_3)_5Cl]^{2-}$ или $[Cr(NH_3)_5H_2O]^{3+}$?

5. Объясните, почему комплекс Pt(IV) $[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+}$ за счет диссоциации внутрисферных молекул аммиака является слабой кислотой с константой диссоциации K = 5,3·10−9, в то время как комплекс платины(II) $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ имеющий тот же заряд кислотных свойств не проявляет.

Тема. 7, 8. Синтез координационных соединений

Теоретические основы синтеза координационных соединений. Термодинамический и кинетический факторы, определяющие направление реакций замещения. Роль растворимости компонентов реакции, синтез в неводных средах. Влияние pH-среды. Использование окислительно-восстановительных реакций для синтеза. Термические превращения координационных соединений [1, 6].

Домашнее задание

1. Приведите примеры реакций синтеза комплексов с использованием следующих реакций: замещения, двойного обмена, окисления-восстановления.

2. Сформулируйте правило Пейроне и приведите уравнения реакций, иллюстрирующие это правило.

3. Сформулируйте правило Иергесена и приведите уравнения реакций, иллюстрирующие это правило. Как оно связано с трансвлиянием лигандов?

4. Почему с помощью тиомочевинной реакции Курнакова можно определить геометрическую конфигурацию комплекса?

5. Какой продукт образуется при взаимодействии тетратиоцианатоплатины (II) с аммиаком?

6. Какой продукт образуется при взаимодействии тетраамминплатины (II) с соляной кислотой?

7. Предложите схемы синтеза следующих комплексных соединений исходя из K2[PtCl4]:

а) цис-$PtPy_2Cl_2$;

б) транс-$Pt(NH_3)_2I_2$.

Тема 9. Заключение

Применение координационных соединений в науке и технике.

Координационные соединения находят применение в химическом анализе, для разделения и очистки металлов, в органическом синтезе и каталитических реакциях, в новых технологиях, в лекарственных препаратах, в сельском хозяйстве, в лазерной технике.

Домашнее задание.

1. Какие свойства комплексов используют для идентификации элементов или соединений?

2. Что такое комплексонометрия и маскирование?

3. Какие комплексы золота используют для извлечения его из природного сырья?

4. Какие комплексы используют как катализаторы в процессе окисления этилена?

5. Приведите примеры комплексов в живых организмах.

6. Что изучает супрамолекулярная химия?

7. Приведите пример комплексных соединений, применяемых в медицине.

8. В чем преимущество использования комплексов микроэлементов над простыми солями в сельском хозяйстве?

9. Какие комплексные соединения используются в лазерной технике?

Литература

Основная литература

1. Черкасова, Т. Г. Химия координационных соединений: учебное пособие для студ. вузов / Т. Г. Черкасова [и др.]; КузГТУ. – Кемерово, 2013. – 102 с.
http://library.kuzstu.ru/meto.php?n=91177&type=utchposob:common

2. Неудачина, Л. К. Физико-химические основы применения координационных соединений [электронный. ресурс]: учеб. пособие / Л. К. Неудачина, Н. В. Лакиза. – Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2014. – 125 с.
http://biblioclub.ru/index.php?page=book_view_red&book_id=275816

Дополнительная литература

3. Гельфман, М. И. Неорганическая химия: учеб. пособие / М. И. Гельфман, Т. Г. Черкасова; КузГТУ. – Кемерово, 2009. – 112 с.
http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=4032

4. Михайлов, О. В. Систематика и номенклатура химических веществ. – Москва: КДУ, 2008. – 308 с.

5. Координационная химия / В. В. Скопенко [и др.]. – Москва: Академкнига, 2007. – 487 с.

6. Татаринова Э. С. Неорганическая химия [Электронный ресурс]: конспект лекций / Э. С. Тататринова, А. А. Бобровникова; КузГТУ. – Кемерово, 2013. – 63 с.
http://library.kuzstu.ru/meto.php?n=90965&type=utchposob:common

7. Механокомпозиты – прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами / [А. И. Анчаров и др.]; отв. ред. О. И. Ломовский; Рос. акад. наук. Сиб. отд-ние. Институт химии твердого тела и механохимии. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010. – 424 с.
http://www.biblioclub.ru/index.php?page=book&id=980

8. Программа-минимум кандидатского экзамена по специальности 02.00.01 «Неорганическая химия» по химическим наукам, утверждена приказом Министерства образования и науки РФ № 274 от 08.10.2007.

Примерный перечень вопросов к зачету

1. Координационная теория А. Вернера. Основные понятия.
2. Классификация координационных соединений.
3. Номенклатура координационных соединений.
4. Методы исследования строения координационных соединений.
5. Изомерия координационных соединений.
6. Природа химической связи в координационных соединениях: метод ВС, теория кристаллического поля, теория поля лигандов.
7. Термодинамика комплексообразования.
8. Термодинамическая устойчивость координационных соединений.
9. Жёсткие и мягкие кислоты и основания.
10. Хелатный эффект.
11. Равновесия в растворах координационных соединений.
12. Взаимное влияние лигандов: закономерность трансвлияния.
13. Кислотно-основные свойства координационных соединений. Факторы, от которых зависят кислотные свойства комплексов.
14. Окислительно-восстановительные свойства координационных соединений: окислительное присоединение, внутрисферное окислительно-восстановительное взаимодействие.
15. Влияние комплексообразования на окислительно-восстановительные свойства металло-ионов.
16. Физико-химические исследования свойств координационных соединений: ИК спектроскопия, термический анализ, кондуктометрия.
17. Причины токсичности тяжёлых металлов.