

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СЕВЕРО-ОСЕТИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ КОСТА ЛЕВАНОВИЧА ХЕТАГУРОВА»

О. В. Неёлова, Л. М. Кубалова

ХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Учебное пособие

© Неёлова О. В., Кубалова Л. М., 2018

© ООО «Ай Пи Эр Медиа», 2018

ISBN 978-5-4486-0041-8

Саратов 2018

УДК 542
ББК 24.12
Н42

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической и физической химии Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х. М. Бербекова *Х. Б. Куихов*;
кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Северо-Осетинского государственного университета имени Коста Левановича Хетагурова *С. В. Кабанов*

Неёлова, Ольга Владимировна.

Н42 Химия координационных соединений [Электронный ресурс] : учебное пособие / О. В. Неёлова, Л. М. Кубалова. — Электрон. дан. и прогр. (5 Мб). — Саратов : Ай Пи Эр Медиа, 2018. — Учебное электронное издание : 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). — Систем. требования: Intel; Microsoft Windows (XP, Vista, Windows 7); дисковод CD-ROM, 512 Мб ОЗУ; разрешение экрана не ниже 1024×768; ПО Adobe Air, ПО IPRbooks Reader, мышь. — Загл. с титул. экрана.
ISBN 978-5-4486-0041-8

Учебное пособие составлено в соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом по направлению 04.03.01 Химия, квалификация (степень) выпускника – бакалавр.

Пособие предназначено для самостоятельной работы студентов II курса, изучающих дисциплину «Химия координационных соединений», и может быть рекомендовано студентам других специальностей и направлений бакалавриата, изучающих эту дисциплину.

Учебное электронное издание

Минимальные системные требования: процессор стандартной архитектуры x86 с тактовой частотой от 1,6 ГГц и выше; операционная система Microsoft Windows XP, Vista или Windows 7; от 512 Мб оперативной памяти; от 1 Гб свободного пространства на жестком диске; разрешение экрана не ниже 1024×768; программа Adobe Air.

© Неёлова О. В., Кубалова Л. М., 2018
© ООО «Ай Пи Эр Медиа», 2018

Редактор *Ю.Б. Захарова*
Корректор *А.В. Мисенжников*
Технический редактор *С.А. Шарам*
Компьютерная верстка, обложка *С.С. Сизиумова*

Для создания электронного издания использовано:
Microsoft Word 2007, приложение pdf2swf из ПО Swftools, ПО IPRbooks Reader,
разработанное на основе Adobe Air

Подписано к использованию 11.10.2017 г. Уч.-изд. л. 2,3.
Объем данных 5 Мб. 1 CD-ROM. Тираж 100 экз.

Издание представлено в электронно-библиотечных системах
IPRbooks (www.iprbookshop.ru),
Библиокомплектатор (www.bibliocomplectator.ru)

Бесплатный звонок по России: **8-800-555-22-35**
Тел.: 8 (8452) 24-77-97, 8 (8452) 24-77-96

Отдел продаж и внедрения ЭБС:
доб. 206, 213, 144, 145
E-mail: sale@iprmedia.ru

Отдел комплектования ЭБС:
доб. 224, 227, 208
E-mail: mail@iprbookshop.ru

По вопросам приобретения издания обращаться:
доб. 208, 201, 222, 224
E-mail: izdat@iprmedia.ru, author@iprmedia.ru

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Структура и общая трудоемкость дисциплины	5
2. Цели и задачи освоения дисциплины	6
3. Место дисциплины в структуре ОПОП бакалавриата	8
4. Требования к результатам освоения дисциплины	9
5. Балльная структура оценки.....	11
6. Учебно-методическая карта дисциплины	12
7. Методические указания к практическим занятиям	14
8. Примерная тематика рефератов	44
9. Задания для проведения рубежного контроля знаний	48
10. Вопросы к зачету	56
11. Образцы тестов	59
12. Ответы на тестовые задания	73
13. Литература.....	74

1. СТРУКТУРА И ОБЩАЯ ТРУДОЕМКОСТЬ ДИСЦИПЛИНЫ

Общая трудоемкость дисциплины составляет 3 зачетные единицы (108 часов).

	Очная форма обучения
Курс	II
Семестр	4
Лекции	36
Практические (семинарские) занятия	36
Итого аудиторных занятий	72
Самостоятельная работа	36
Форма контроля	Зачет
Общее количество часов	108

2. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

Координационная химия является активно развивающейся областью современной химической науки. Изучение особенностей строения координационных соединений имеет большое значение как для развития теоретических представлений в химии (учение о химической связи, теория строения молекул, стереохимия, каталитические процессы, химия биологических процессов), так и в практическом смысле, поскольку эти соединения широко применяются в качестве реагентов в качественном и количественном анализе, гомогенных и гетерогенных катализаторов, компонентов лекарственных препаратов, топливных добавок, красителей и т. д., играют значительную роль во многих важнейших биохимических процессах.

Современный химик-исследователь должен уверенно ориентироваться в многообразии координационных соединений, знать теоретические аспекты строения комплексов, прогнозировать влияние строения и состава на их свойства, а также владеть синтетическими методами координационной химии и эффективно применять их в научно-исследовательской работе.

Курс «**Химия координационных соединений**» предназначен для углубления знаний студентов, специализирующихся на кафедре общей и неорганической химии в области изучения строения и свойств координационных соединений.

Целью данного курса является формирование у студента основных представлений о координационных соединениях, о важнейших подходах к объяснению особенностей строения комплексов и физико-химических методах, применяемых для их исследования. В результате обучения студент должен хорошо ориентироваться в типах координационных соединений, знать основные подходы к их теоретическому и практическому изучению и разбираться в особенностях строения и свойствах основных типов комплексных соединений, давать объяснения их электронного, пространственного строения, а также физико-химических особенностей каждого типа комплексов.

Задачи дисциплины

Задача преподавания курса – добиться усвоения студентами теоретических основ координационной химии, привить им практические навыки определения условий образования и разрушения координационных соединений, их реакционной способности, термодинамических и кинетических закономерностей, а также решать возникающие проблемы при использовании координационных соединений при выполнении курсовых работ.

3. МЕСТО ДИСЦИПЛИНЫ В СТРУКТУРЕ ОПОП БАКАЛАВРИАТА

Дисциплина «Химия координационных соединений» относится к вариативной части блока 1 Основной профессиональной образовательной программы (ОПОП) направления подготовки 04.03.01 Химия, квалификация (степень) – бакалавр, программа подготовки – академический бакалавриат.

К исходным требованиям, необходимым для изучения химии координационных соединений, относятся знания, умения и навыки, сформированные в результате изучения дисциплин бакалавриата: «Неорганическая химия», «Аналитическая химия», «Физика», «Математика», «Информатика». «Химия координационных соединений» является основой для изучения следующих дисциплин: «Физическая химия», «Органическая химия», «Коллоидная химия» и «Высокомолекулярные соединения».

4. ТРЕБОВАНИЯ К РЕЗУЛЬТАТАМ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

В результате изучения данной дисциплины студент должен обладать следующими **общепрофессиональными компетенциями (ОПК)**: способностью использовать полученные знания теоретических основ фундаментальных разделов химии при решении профессиональных задач (ОПК-1).

В результате изучения курса химии координационных соединений **студент должен** овладеть следующими основными вопросами и обязан **знать**:

1. Основные положения координационной теории.
2. Типы координационных соединений.
3. Принципы составления названий координационных соединений.
4. Виды изомерии координационных соединений.
5. Метод валентных связей для описания природы химической связи в координационных соединениях.
6. Сущность теории кристаллического поля и ее применение.
7. Основные положения теории поля лигандов.
8. Связь между положением элемента в Периодической системе Д. И. Менделеева и его способностью к комплексообразованию.
9. Ступенчатые и общие константы устойчивости комплексных ионов в водных растворах.
10. Условия образования и разрушения координационных соединений в растворах.
11. Факторы, от которых зависят кислотно-основные свойства координационных соединений.
12. Влияние различных факторов на окислительно-восстановительные свойства координационных соединений.
13. Основные принципы, которые лежат в основе синтеза координационных соединений.

Студент должен уметь:

1. Самостоятельно работать с учебной, научной и справочной литературой по химии.

2. Составлять координационные формулы, определять степень окисления центрального атома и координационное число, дентатность лигандов, заряд внутренней сферы.

3. Давать названия соединениям в соответствии с рекомендациями ИЮПАК.

4. Устанавливать число геометрических изомеров соединений заданного состава и геометрической конфигурации.

5. Используя метод валентных связей, определять тип гибридизации орбиталей и пространственную конфигурацию комплекса.

6. С позиции теории кристаллического поля объяснять магнитные и оптические свойства координационных соединений.

7. Строить энергетические диаграммы октаэдрических комплексов на основе теории поля лигандов.

8. Составлять уравнения реакций диссоциации комплексного иона и математические выражения ступенчатых и общих констант устойчивости.

9. Рассчитывать концентрации ионов комплексообразователя и лигандов исходя из констант устойчивости.

10. Составлять уравнения реакций протолитических равновесий.

11. Предсказывать влияние природы лигандов на окислительно-восстановительные свойства комплекса.

12. Работать с компьютером на уровне пользователя и применять навыки работы с компьютерами при написании рефератов и курсовых работ.

Студент должен владеть:

1. Информацией о научно-техническом прогрессе в области химии координационных соединений.

2. Принципами получения новых координационных соединений с заданными свойствами.

3. Принципами и закономерностями поведения координационных соединений в растворах.

4. Методами установления (химическими и физико-химическими) состояния окисления центрального атома.

5. Методами исследования молекулярной структуры координационных соединений.

5. БАЛЛЬНАЯ СТРУКТУРА ОЦЕНКИ

Форма контроля	Количество баллов	
	минимальное	максимальное
Текущая работа студентов в течение 1-8 недели, в т.ч.:	0	20
работа на лекциях	0	4
работа на практических занятиях (решение задач, выполнение упражнений, ответы на теоретические вопросы)	0	8
самостоятельная работа (подготовка к семинарам, выполнение домашних заданий)	0	8
1-я рубежная письменная контрольная работа (9-я неделя)	0	30
Текущая работа студентов в течение 9-17 недели, в т. ч.:	0	20
работа на лекциях	0	4
работа на практических занятиях (решение задач, выполнение упражнений, ответы на теоретические вопросы)	0	6
самостоятельная работа (подготовка к семинарам, выполнение домашних заданий)	0	4
подготовка и защита реферата	0	6
2-я рубежная письменная контрольная работа (18-я неделя)	0	30
Итого	0	100

6. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА ДИСЦИПЛИНЫ

Наименование темы	Занятия		Самостоятельная работа		Форма контроля	Количество баллов	
	Лекции, час	Практические занятия	Часы	Содержание		Часы	мин. макс.
Модуль 1-я. Введение в химию координационных соединений (КС). Координационная теория А. Вернера. Основные понятия координации. Классификация лигандов. Деление лигандов на внутренние и внешние сферы. Классификация лигандов. Детальность. Примеры. Выполнение упражнений	2	Семинар. Координационная теория А. Вернера. Основные понятия координационной химии: комплексобразователь, лиганды, координационное число, внутренняя и внешние сферы. Классификация лигандов. Детальность. Примеры. Выполнение упражнений	2	Работа с учебной литературой по теме. Выполнение упражнений	Устный опрос	2	0 2
Модуль 2-я. Основные типы и номенклатура КС. Классификация и правила номенклатуры КС	2	Семинар. Классификация и правила номенклатуры КС. Типы КС. Составление координационных формул и названий комплексов в соответствии с рекомендациями ИЮПАК. Выполнение упражнений	2	Работа с учебной литературой по теме. Выполнение упражнений	Устный опрос, проверка д/з	2	0 3
Модуль 3-я. Изомерия КС	2	Семинар. Изомерия КС, ее виды. Примеры. Установление числа геометрических изомеров соединений заданного состава и их геометрической конфигурации. Выполнение упражнений	2	Работа с учебной литературой по теме. Выполнение упражнений	Устный опрос, проверка д/з	2	0 2
Модуль 4-я. Природа химической связи в КС. Метод валентных связей. Донорно-акцепторный механизм образования координационных КС	2	Семинар. Метод валентных связей и донорно-акцепторный механизм образования КС. Определение типа гибридизации атомных орбиталей центрального атома и пространственной конфигурации комплексов. Выполнение упражнений	2	Работа с учебной литературой по теме. Выполнение упражнений	Устный опрос, проверка д/з	2	0 3
Модуль 5-я. Основные положения теории кристаллического поля	2	Семинар. Основные положения теории кристаллического поля. Примеры. Объяснение магнитных и оптических свойств КС. Выполнение упражнений	2	Работа с учебной литературой по теме. Выполнение упражнений	Устный опрос, проверка д/з	2	0 2
Модуль 6-я. Основные положения теории поля лигандов. Схема образования молекулярных орбиталей в октаэдрических комплексах	2	Семинар. Основные положения теории поля лигандов. Составление схем образования молекулярных орбиталей в октаэдрических комплексах. Выполнение упражнений	2	Работа с учебной литературой по теме. Выполнение упражнений	Устный опрос, проверка д/з	2	0 3
Модуль 6-я. Основные положения теории поля лигандов. Схема образования молекулярных орбиталей в октаэдрических комплексах	2	Семинар. Основные положения теории поля лигандов. Составление схем образования молекулярных орбиталей в октаэдрических комплексах. Выполнение упражнений	2	Работа с учебной литературой по теме. Выполнение упражнений	Устный опрос, проверка д/з	2	0 3
Модуль 7-я. Термодинамика процесса комплексобразования в растворах КС	2	Семинар. Равновесие в растворах комплексных соединений. Сопутствующие и общие константы образования. Составление уравнений и математических выражений ступенчатых и общих констант устойчивости комплексов. Выполнение упражнений	2	Работа с учебной литературой по теме. Решение задач	Проверка д/з. Самостоятельная работа	2	0 2
Модуль 8-я. Взаимное влияние лигандов. Транс-влияние, обратное и т.д. Численное. Цис-влияние	2	Семинар. Решение задач на расчет констант ионов комплексобразования и лигандов, исходя из констант устойчивости комплексов. Выполнение упражнений по теме «Транс-влияние лигандов»	2	Работа с учебной литературой по теме. Решение задач	Устный опрос, проверка д/з	2	0 3

Наименование темы	Лекции, час	Занятия		Часы	Самостоятельная работа		Форма контроля	Количество баллов	
		Практические занятия			Содержание	Часы		мин.	макс.
Текущая работа студентов								0	20
Неделя 9-я. 1-я рубежная письменная контрольная работа					Подготовка к 1-й аттестационной контрольной работе		Компьютерное тестирование	0	30
Неделя 9-я. Кислотно-основные свойства КС	2	Семинар. Кислотно-основные свойства КС. Составление уравнений протолитических равновесий		2	Работа с учебной литературой по теме. Решение задач	2	Устный опрос, проверка д/з	0	2
Неделя 10-я. Транс-влияние и кислотно-основные свойства КС	2	Семинар. Транс-влияние и кислотно-основные свойства. Связь между аналитическими и протолитическими равновесиями. Выполнение упражнений		2	Работа с учебной литературой по теме. Выполнение упражнений	2	Устный опрос, проверка д/з	0	3
Неделя 11-я. Окислительно-восстановительные свойства КС. Координационные соединения как окислители и восстановители	2	Семинар. Окислительно-восстановительные свойства КС. Влияние природы лигандов на окислительно-восстановительные свойства. Выполнение упражнений. Подготовка и защита рефератов		2	Работа с учебной литературой по теме. Выполнение упражнений. Решение задач	2	Устный опрос, проверка д/з	0	2
Неделя 12-я. Окислительно-восстановительные превращения координационных соединений	2	Семинар. Окислительно-восстановительные превращения КС. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций с учетом природы лигандов. Подготовка и защита рефератов		2	Работа с учебной литературой по теме. Выполнение упражнений	2	Устный опрос, проверка д/з	0	3
Неделя 13-я. Термические основы синтеза координационных соединений	2	Семинар. Термические основы синтеза КС. Зависимость способности элемента к комплексообразованию от его положения в Периодической системе Д. И. Менделеева. Выполнение упражнений. Защита рефератов		2	Работа с учебной литературой по теме. Выполнение упражнений	2	Устный опрос, проверка д/з	0	2
Неделя 14-я. Использование окислительно-восстановительных реакций для синтеза КС	2	Семинар. Использование окислительно-восстановительных реакций для синтеза КС. Термические превращения координационных соединений. Выполнение упражнений. Защита рефератов		2	Работа с учебной литературой по теме. Выполнение упражнений. Подготовка реферата	2	Устный опрос, проверка д/з. Защита реферата	0	2
Неделя 15-я. Применение КС в аналитической химии	2	Семинар. Применение координационных соединений в аналитической химии. Защита рефератов		2	Работа с учебной литературой по теме. Подготовка реферата	2	Устный опрос. Защита реферата	0	2
Неделя 16-я. Металлокомплексный катализ									
Неделя 17-я. Бионеорганическая химия и мерида	2	Семинар. Применение КС в гомогенном и гетерогенном катализе, фотографической химии, в химии красителей и пигментов, химической технологии, гидрометаллургии и др. областях. Биологическая роль КС. Защита рефератов		2	Работа с учебной литературой по теме. Подготовка реферата	2	Устный опрос. Защита реферата	0	2
Неделя 17-я. Бионеорганическая химия и мерида	2	Биологическая роль КС. Бионеорганическая химия и мерида. Понятие о биокордионационной химии. Биоконплексы и биосфера. Защита рефератов			Работа с учебной литературой по теме. Подготовка реферата	2	Устный опрос. Защита реферата	0	2
Неделя 17-я. Текущая работа студентов								0	20
Неделя 18-я. 2-я рубежная письменная контрольная работа	2			2	Подготовка ко 2-й аттестационной контрольной работе	2	Компьютерное тестирование	0	30
Итого	36			36		36		0	100

7. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ

ТЕМА № 1. Координационная теория А. Вернера. Основные понятия координационной химии: комплексообразователь, лиганды, координационное число, внутренняя и внешняя сферы (практическое занятие, 2 часа)

Цель занятия:

1. Дать представление о дисциплине «Химия координационных соединений».
2. Изучить основные понятия, термины и определения.
3. Выполнить упражнения.

Вопросы для обсуждения:

1. История развития химии координационных соединений.
2. Координационная теория А. Вернера.
3. Основные понятия координационной химии: комплексообразователь, лиганды, координационное число, внутренняя и внешняя сферы. Примеры.
4. Классификация лигандов. Дентатность. Примеры.
5. Какие лиганды относятся к амбидентатным? Примеры.

Выполнить упражнения:

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

а) $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$; б) $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$; в) $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2]$; г) $\text{H}[\text{AuCl}_4]$;
д) $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$; е) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$; ж) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_3$;
з) $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$.

2. Напишите координационные формулы соединений меди (I и II), в которых лигандами являются молекулы и ионы: NH_3 , CN^- , Cl^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Координационное число Cu(I) равно 2, Cu(II) равно 4.

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

4. Вычислите заряды комплексных ионов, образованных хромом(III):

- а) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]$;
- б) $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$;
- в) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$;
- г) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$.

5. Укажите внутреннюю и внешнюю сферы, комплексообразователь (центральный атом) и лиганды в следующих комплексных соединениях:

- а) $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$; $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$; $\text{Sr}_2[\text{Cu}(\text{OH})_6]$;
- б) $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$; $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_2$;
- в) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$; $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$.

6. Определите степень окисления комплексообразователя в комплексных соединениях:

- а) $\text{Na}_3[\text{FeF}_6]$; $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$; $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$;
- б) $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$; $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$;
- в) $\text{Cs}[\text{ICl}_4]$; $\text{H}[\text{AuCl}_4]$; $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$;
- г) $\text{K}[\text{I}(\text{I})_2]$; $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$; $\text{Li}[\text{AlH}_4]$;
- д) $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{SO}_3\text{S})_2]$; $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$; $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
- е) $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$; $\text{Rb}_2[\text{SnCl}_6]$; $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]_2\text{SO}_4$.

7. Определите степень окисления и координационное число комплексообразователя, а также дентатность лигандов в комплексных соединениях:

- а) $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$; $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$;
- б) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$; $\text{Cs}[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Br}_3]$; $\text{K}[\text{V}(\text{CO})_6]$;
- в) $\text{K}_2[\text{CuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2(\text{OH})$; $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Br})_2]$;
- г) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$; $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
- д) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{NO}_2)]$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$;
- е) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{en})\text{Cl}_2]\text{Cl}$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3$; $\text{K}_2[\text{Re}(\text{CN})_8]$;
- ж) $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$; $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

ТЕМА № 2. Основные типы и номенклатура комплексных соединений (практическое занятие, 2 часа)

Цель занятия:

1. Дать представление о типах классификаций координационных соединений.

2. Изучить правила номенклатуры координационных соединений в соответствии с рекомендациями ИЮПАК.

3. Знать типы комплексных соединений.

4. Выполнить упражнения.

Вопросы для обсуждения:

1. Типы классификаций координационных соединений.

2. Как можно классифицировать координационные соединения в зависимости от заряда внутренней сферы?

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

4. Какие соединения называются хелатными?

5. Какие комплексы относятся к одноядерным и к многоядерным?

6. Какие лиганды получили название мостиковых?

7. Какие комплексные соединения называют двойными солями?

8. Какие соединения называются кластерными? В чем различие между полиядерными и кластерными координационными соединениями?

9. Приведите примеры двух-, трех- и шестиядерных кластеров.

10. Какие элементы образуют кластеры, относящиеся к группе низших галогенидов и оксидов?

11. Правила номенклатуры координационных соединений.

12. Типы комплексных соединений.

13. Составление координационных формул и названий комплексов в соответствии с рекомендациями ИЮПАК.

Выполнить упражнения:

1. Назовите следующие координационные соединения:

а) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]$; б) $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$; в) $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$;

г) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$; д) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$; е) $[\text{La}(\text{DMCO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$;

ж) $\text{K}[\text{BF}_4]$; з) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_3$.

2. Составьте названия комплексных одноядерных анионов и катионов:

а) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_5]^{3-}$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]^-$; $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$;

б) $[\text{BrO}_2\text{F}_2]^-$; $[\text{IO}_2\text{F}_4]^-$; $[\text{SOF}_5]^-$;

в) $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$; $[\text{Re}(\text{CN})_4\text{O}_2]^{4-}$; $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$;

г) $[\text{S}(\text{NH}_2)\text{O}_3]^-$; $[\text{As}(\text{Cl})\text{F}_3]^-$; $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Br}_5]^{2-}$;

д) $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{N}_3)_2]^{2-}$; $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$; $[\text{ReCl}_5\text{O}]^{2-}$;

е) $[\text{ClOF}_2]^+$; $[\text{ClO}_2\text{F}_2]^+$; $[\text{SOF}_3]^+$;

ж) $[\text{SO}_2\text{F}]^+$; $[\text{XeO}_2\text{F}]^+$; $[\text{XeOF}_3]^+$.

3. Составьте названия комплексных многоядерных анионов и катионов:

а) $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Br}_2]^{2-}$, $[\text{Ni}_2(\text{NO}_2)_2(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_8\text{N}]^{3-}$;

б) $[\text{Te}_2\text{Cl}_{10}]^{2-}$, $[\text{Te}_3\text{Cl}_{13}]^-$, $[\text{Sb}_4\text{F}_{21}]^-$;

в) $[\text{Sb}_3\text{F}_{16}]^-$, $[\text{In}_2\text{F}_7]^-$, $[\text{W}_3\text{Cl}_{14}]^{5-}$;

г) $[\text{Mn}_4\text{Cl}_9]^-$, $[\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}]^{7-}$, $[\text{U}_2\text{F}_9]^-$;

д) $[\text{Co}_2(\text{CN})_8]^{8-}$, $[\text{Re}_2\text{Cl}_{10}\text{O}]^{4-}$, $[\text{Zn}_2(\text{N}_3)_7]^{3-}$;

е) $[\text{Sn}_2\text{S}_7]^{6-}$, $[\text{Cr}_4\text{S}_7]^{2-}$, $[\text{Ge}_2\text{Se}_7]^{6-}$;

ж) $[\text{Xe}_2\text{F}_{11}]^+$, $[\text{Sb}_6\text{F}_{13}]^{5+}$, $[\text{Kr}_2\text{F}_3]^+$;

и) $[\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3]^{3+}$; $[\text{Ru}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{O}]^+$; $[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.

4. Составьте формулы комплексов:

а) дифтородиоксоидат(V)-ион, катион нитритопентаамминкобальта (III);

б) триоксоамидосульфат(VI)-ион, катион трис(этилендиамин)кобальта(III);

в) оксотетраakis(тиоцианато-S)ренат(V)-ион, гексафтороаурат(V)-ион;

г) гекса(циано-N)феррат(III)-ион, оксодекахлородивольфромат(IV)-ион;

д) катион ундекафтородиксенона(VI), пентахлороамминосмат(III)-ион.

5. Составьте формулы комплексов:

а) гексанитрокобальтат(III)-ион, гексанитритокобальтат(III)-ион;

б) катион гексафтороиода(VII), катион тетраамминпалладия(II);

в) гексафторостибат(V)-ион, тетрагидридоборат(III)-ион;

г) аквапентахлороферрат(III)-ион, гексафторорутенат(V)-ион;

д) пентакарбонилжелезо, гекса(аммин)осмий.

6. Составьте названия комплексных соединений:

а) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]$, $\text{Cs}[\text{I}(\text{Br})\text{Cl}]$;

б) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]\text{Br}_3$, $\text{NH}_4[\text{I}(\text{I}_2)]$;

в) $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$, $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2](\text{SO}_4)_2$;

г) $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$, $\text{K}_4[\text{Co}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{OH})_2]$;

д) $K_4[W_2Cl_{10}O]$, $[Zn(NH_3)_4][Pt^{II}Cl_4]$;

е) $Na[Nb_2F_{11}]$, $[PCl_4][Au^{III}Cl_4]$.

7. Составьте формулы комплексных соединений:

а) гексахлоропалладат(IV) аммония, дихлороаргентат(I) цезия;

б) бис(сульфато)тетраакваферрат(III) натрия, гидроксотрихлороаурат-(III) оксония;

в) тетраиодоиндат(III) индия(I), гекса(циано-С)феррат(II) калия;

г) гекса(циано-N)феррат(III) калия, сульфат дихлоротетраамминкобальта(III);

д) хлорид нитропентаамминкобальта(III), бромид амидосульфато-бис(этилендиамин)дикобальта(III);

е) хлорид карбонатодекаамминдикобальта(III), бис(тиосульфато)-аргентат(I) натрия.

8. Укажите все ошибки, допущенные при составлении названий комплексов:

а) $[Fe(CO)_5]$ - карбонил железа;

б) $[Os(NH_3)_6]$ - гексааммин осмия;

в) $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ - гексаводаалюминий;

г) $[Cr(H_2O)_4Cl_2]$ - тетрааквадихлорохром(II);

д) $[TiF_6]^{2-}$ - гексафтортитанат-ион;

е) $[Ag(CN)_2]^-$ - дицианидосеребро(I)-ион;

ж) $[SbF_4]^-$ - пентафторосурьмат(III)-ион;

з) $[PbCl_6]^{2-}$ - гексахлоросвинцат(II)-ион;

и) $K_2[BeF_4]$ - калийтетрафторобериллий(II);

к) $[Ag(NH_3)_2]Cl$ – диаминаргентатхлорид;

л) $[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3$ - трисульфат бис {гексаамминкобальта(III)}.

Приведите правильные названия всех перечисленных комплексов.

9. Укажите ошибки, допущенные при составлении координационных формул (для атома Co^{III} , КЧ = 6):

а) $[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]^-$, $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]^+$;

б) $[Co(H_2O)_3(NH_3)_3]$, $[(NH_3)_4CoCl_2]^+$;

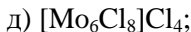
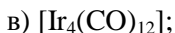
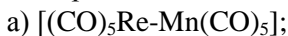
в) $[Co(H_2O)_4(NH_3)_3]$, $[Co(NH_3)_6]Na_3$;

г) $[Co(en)_2(NCS)_2]^-$, $Cl_2[Co(en)_2(H_2O)_2]$;

д) $[Co(NCS)_2(en)_2]^-$, $[Co(CN)_6][Co^{III}(en)_3]$.

Запишите правильные формулы всех перечисленных комплексов.

10. Приведите название кластеров:



ТЕМА № 3. Изомерия координационных соединений

(практическое занятие, 2 часа)

Цель занятия:

1. Дать представление о видах изомерии координационных соединений.

2. Научиться устанавливать число геометрических изомеров и их геометрическую конфигурацию.

3. Выполнить упражнения.

Вопросы для обсуждения:

1. Изомерия координационных соединений, ее виды. Примеры.

2. Установление числа геометрических изомеров соединений заданного состава и их геометрической конфигурации.

3. Охарактеризуйте геометрическую изомерию. Какие факторы ее определяют? Приведите примеры.

4. Сколько геометрических изомеров имеют тетраэдрический комплекс $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ и плоский квадратный комплекс $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$?

5. Дайте характеристику ионизационной изомерии. Зависит ли этот тип изомерии от химической природы координируемых групп? Приведите примеры.

6. Охарактеризуйте сольватную изомерию. Зависит ли этот тип изомерии от химической природы координируемых групп? Приведите примеры.

7. Дайте характеристику координационной изомерии и координационной полимерии. Приведите примеры.

8. Охарактеризуйте структурную (связевую) изомерию. Зависит ли этот тип изомерии от химической природы координируемых групп? Приведите примеры.

9. Дайте характеристику координационной изомерии. От чего она зависит? Приведите примеры.

10. Охарактеризуйте конформационную изомерию. Какие факторы ее определяют? Приведите примеры.

11. Дайте характеристику оптической изомерии. Сформулируйте понятие «энантиомер». Зависит ли оптическая изомерия от химической природы координируемых групп? Приведите примеры.

Выполнить упражнения:

1. Из раствора первого изомера $\text{Co}(\text{SO}_4)\text{Br}\cdot 5\text{NH}_3$ при добавлении избытка AgNO_3 выпадает желтый осадок AgBr , а из раствора второго изомера – белый осадок Ag_2SO_4 . По результатам опыта составьте координационные формулы изомеров и приведите их названия.

2. Определите тип изомерии в следующих координационных соединениях:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

3. Определите тип изомерии в наборах комплексных соединений:

а) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$;

б) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$;

в) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2\cdot\text{NH}_3$;

г) *транс*- $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ и *цис*- $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$;

д) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4](\text{OH})_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{SO}_4$;

е) $[\text{Co}(\text{py})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ и $[\text{Co}(\text{py})\text{Cl}_3]\cdot\text{py}$;

ж) *цис*- $\text{K}_2[\text{PtCl}_2(\text{NO}_2)_4]$ и *транс*- $\text{K}_2[\text{PtCl}_2(\text{NO}_2)_4]$;

з) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{NO}_3)]\text{Cl}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{NO}_3$.

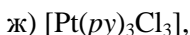
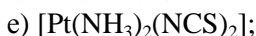
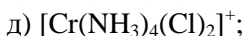
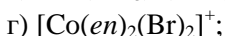
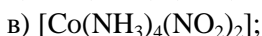
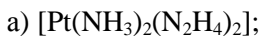
4. Из водного раствора, содержащего 0,04 моль комплексного соединения состава $\text{PtCl}_4\cdot 3\text{NH}_3$, при добавлении AgNO_3 осаждается 0,04 моль AgCl . По результатам этого опыта составьте координационную формулу исходного соединения.

5. Из водного раствора, содержащего 0,2 моль комплексного соединения состава $\text{CoBr}_3\cdot 5\text{NH}_3$, при добавлении AgNO_3 осаждается 0,4 моль AgBr . По результатам этого опыта составьте координационную формулу исходного соединения.

6. Для осаждения хлорид-ионов, составляющих внешнюю сферу комплексного соединения состава $\text{CrCl}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, из 100 мл 0,02 М его раствора, потребовалось 20 мл 0,2 М раствора AgNO_3 . По результатам этого опыта составьте координационную формулу исходного соединения.

7. Составьте формулы всех возможных координационных изомеров, исходя из состава $\{\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 3\text{NH}_3\}_n$, где для атома Co КЧ = 6 и $n = 1, 2, 3, 4, 5$. Назовите эти комплексные соединения.

8. Составьте пространственные изображения *цис*- и *транс*-изомеров следующих комплексов:



9. Комплексное соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Cl})_2(\text{NO}_2)_2]$ имеет пять геометрических изомеров. Составьте их графические изображения.

ТЕМА № 4. Природа химической связи в КС. Метод валентных связей (практическое занятие, 2 часа)

Цель занятия:

1. Дать представление о природе химической связи по методу валентных связей в координационных соединениях.

2. Научиться определять тип гибридизации атомных орбиталей и геометрическую конфигурацию комплекса.

3. Научиться предсказывать магнитные свойства комплексов.

4. Выполнить упражнения.

Вопросы для обсуждения:

1. Перечислите основные положения метода валентных связей.

2. Метод валентных связей и донорно-акцепторный механизм образования координационных соединений.

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

4. Типы гибридизации атомных орбиталей центрального атома и пространственная конфигурация комплексов.

5. Дативные π -связи.

Выполнить упражнения:

1. Определите тип гибридизации в следующих комплексах с монодентатными лигандами и центральными атомами d-элементов, а также изобразите их геометрическую форму: $[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-}$; $[\text{Au}(\text{NCS})_4]^-$; $[\text{Hg}(\text{NCS})_4]^{2-}$.

2. Известно, что комплекс $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ диамагнитен, а комплекс $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ парамагнитен, ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ содержит только один неспаренный электрон, а ион $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ - пять. Объясните эти экспериментальные факты, базируясь на методе ВС.

3. Определите тип гибридизации в следующих комплексах с монодентатными лигандами и центральными атомами s- и d¹⁰-элементов, а также изобразите их геометрическую форму: $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$.

4. Определите тип гибридизации в следующих комплексах с монодентатными лигандами и центральными атомами d-элементов, а также изобразите их геометрическую форму: $[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-}$, $[\text{Au}(\text{NCS})_2]^-$, $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

5. По методу валентных связей предскажите тип гибридизации атомных орбиталей комплексообразователя и геометрическую форму следующих диамагнитных комплексов:

- а) катион диамминсеребра(I); тетрацианоникелат(II)-ион;
- б) катион тетрабромфосфора(V); трииодомеркурат(II)-ион;
- в) тетрахлороплатинат(II)-ион; тетрацианоцинкат(II)-ион;
- г) гексахлороостаннат(IV)-ион; гексагидроксостибат(V)-ион;
- д) тетрагидроксоаурат(III)-ион; катион гексаакваалюминия(III);
- е) тетрагидридогаллат(III)-ион; гексахлорофосфат(V)-ион;
- ж) тригидроксоцинкат(II)-ион; катион гексаамминрутения(II).

Проверьте Ваши ответы по справочным данным.

6. По методу валентных связей предскажите тип гибридизации атомных орбиталей комплексообразователя и геометрическую форму следующих парамагнитных комплексов:

- а) тетрахлороникелат(II)-ион; катион хлоропентаамминхрома(III);
- б) гексабромоаурат(III)-ион; пентацианоакваникелат(II)-ион;
- в) тетрахлорокупрат(II)-ион; катион гексаакваванадия(II);
- г) гексафторокупрат(II)-ион; гексацианохромат(II)-ион;
- д) катион гексааквамарганца(II); тетрахлородиаквакупрат(II)-ион.

ТЕМА № 5. Основные положения теории кристаллического поля (ТКП)

(практическое занятие, 2 часа)

Цель занятия:

1. Дать представление о природе химической связи согласно теории кристаллического поля в координационных соединениях.
2. Научиться составлять схемы расщепления энергетических уровней для электронов d-орбиталей в октаэдрическом, тетраэдрическом и квадратном поле лигандов.
3. Научиться предсказывать окраску и магнитные свойства комплексов.
4. Выполнить упражнения.

Вопросы для обсуждения:

1. Основные положения теории кристаллического поля.
2. Какие факторы определяют силу кристаллического поля?
3. Какие поля принимают в теории кристаллического поля?
4. Как определяют высоко- и низкоспиновые комплексы? От чего зависит выбор такого описания комплекса?
5. Энергия расщепления и сила поля лигандов.
6. Как изменится значение параметра расщепления с увеличением степени окисления и заряда ядра комплексообразователя?
7. Спектрохимический ряд лигандов. Какую информацию он дает?
8. Как с позиций теории кристаллического поля объясняется окраска комплексных соединений? Расчет длины волны окрашенного комплекса.
9. Как вычислить энергию стабилизации кристаллическим полем?
10. Схема расщепления энергетических уровней для d-электронов в октаэдрическом поле лигандов.
11. Схема расщепления энергетических уровней для d-электронов в тетраэдрическом поле лигандов.
12. Схема расщепления энергетических уровней для d-электронов в квадратном поле лигандов.
13. Эффект Яна – Теллера. Для каких комплексов он характерен?

Выполнить упражнения:

1. Как происходит расщепление энергетических уровней d-орбиталей под действием электростатического поля лигандов в координационных соединениях $K_2[NiCl_4]$ и $K_3[Cr(SCN)_6]$?

2. Какие из перечисленных координационных соединений окрашены и какие бесцветны: $[Cr(NH_3)_2(H_2O)_4](NO_3)_2$; $Na[Ag(NO_2)_2]$; $Ca[Al(OH)_5H_2O]$; $Na_3[V(SCN)_6]$; $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$? Используйте для объяснения теорию кристаллического поля.

3. Укажите магнитные свойства комплексов $[Co(NO_2)_6]^{4-}$ и $[Ni(NCS)_6]^{4-}$ на основе теории кристаллического поля (NO_2^- – лиганд сильного поля, NCS^- – лиганд слабого поля).

4. На основе теории кристаллического поля предскажите магнитные свойства комплексов $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ и $[Mn(OH)_6]^{4+}$ (поле лигандов слабое).

5. Известно, что комплекс $[Ni(CN)_4]^{2-}$ диамагнитен, а комплекс $[NiCl_4]^{2-}$ парамагнитен, ион $[Fe(CN)_6]^{3-}$ содержит только один неспаренный электрон, а ион $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ – пять. Объясните эти экспериментальные факты, основываясь на теории кристаллического поля. (CN^- – лиганд сильного поля, Cl^- , H_2O – лиганды слабого поля).

6. Диамагнитные комплексы кобальта(III), такие как $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Co(en)_3]^{3+}$ и $[Co(NO_2)_6]^{3-}$, имеют оранжево-желтую окраску, а парамагнитные комплексы $[CoF_6]^{3-}$ и $[Co(H_2O)_3F_3]$ – голубые. Дайте качественное объяснение такого различия в цвете на основе теории кристаллического поля (en , NO_2^- , NH_3 – лиганды сильного поля, H_2O , F^- – лиганды слабого поля).

7. Комплексы кобальта(III), содержащие более одного вида лигандов, обычно по окраске отличаются от желтых или голубых комплексов с одним видом лиганда. Так, транс- $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ – зеленый, цис- $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ – фиолетовый, $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ – темно-красный. Предложите объяснение этого факта. (Cl^- – лиганд слабого поля, NH_3 – лиганд сильного поля).

8. В комплексах $[ML_6]$, содержащих центральные атомы с $(n-1)d^9$ конфигурацией, в сильном поле лигандов неспаренный электрон с $(n-1)t_{2g}$ -подуровня переходит на $n e_g$ -подуровень. Составьте энергетическую

диаграмму d-уровней комплексов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$ и $[\text{AgF}_6]^{4-}$, учитывая эффект Яна-Теллера (NH_3 – лиганд сильного поля, H_2O , OH^- , F^- – лиганды слабого поля).

9. Как объясняет теория кристаллического поля появление фиолетовой окраски у водного раствора, содержащего катионы $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (H_2O – лиганд слабого поля).

10. На основе теории кристаллического поля установите, будут ли диамагнитными или парамагнитными октаэдрические комплексы, в которых лиганды создают слабое поле: $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_5]^{3-}$.

11. На основе теории кристаллического поля установите, будут ли диамагнитными или парамагнитными октаэдрические комплексы, в которых лиганды создают слабое поле: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{CoF}_6]^{3-}$.

12. Большинство комплексов переходных металлов имеют яркую окраску, но известно небольшое число бесцветных комплексов. Объясните причину наличия или отсутствия окраски для следующих пар комплексов: а) бесцветный $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ и синий $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$; б) бесцветный $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ и бесцветный $[\text{Cd}(\text{CN})_6]^{4-}$.

13. Объясните причину наличия или отсутствия окраски для следующих пар комплексов:

а) почти бесцветный $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и тёмно-синий $[\text{CoCl}_4]^{2-}$;

б) бесцветные $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{MnCl}_4]^{2-}$.

14. Объясните следующие факторы, наблюдаемые на опыте:

а) комплексы Cr^{3+} , независимо от того, связаны они с сильными или слабыми лигандами всегда парамагнитны;

б) комплексы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ – диамагнитны, а $[\text{CoF}_6]^{3-}$ парамагнитен;

в) все комплексы Zn^{2+} диамагнитны.

15. Используя теорию кристаллического поля, определите, будут ли диамагнитными или парамагнитными следующие октаэдрические комплексы, в которых лиганды создают сильное поле:

а) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CN})_4]^-$;

б) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$;

в) $[\text{Cr}(\text{NO})(\text{CN})_5]^{3-}$;

- г) $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$;
- д) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$;
- е) $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$;
- ж) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$;
- з) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$;
- и) $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Укажите число неспаренных электронов у центрального атома в парамагнитных комплексах.

16. Используя теорию кристаллического поля, установите, будут ли диамагнитными или парамагнитными следующие октаэдрические комплексы, в которых лиганды создают слабое поле:

- а) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$; б) $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$; в) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; г) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$;
- д) $[\text{CoF}_6]^{3-}$; е) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Укажите число неспаренных электронов у центрального атома в парамагнитных комплексах.

17. В комплексах $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ и $[\text{Ni}(\text{NCS})_6]^{4-}$ лиганды обладают сильным полем. Составьте энергетическую схему образования связей в этих комплексах и укажите магнитные свойства комплексов.

ТЕМА № 6. Основные положения теории поля лигандов (практическое занятие, 2 часа)

Цель занятия:

1. Дать представление о природе химической связи согласно теории поля лигандов в координационных соединениях.
2. Научиться составлять схемы образования молекулярных орбиталей в комплексах.
3. Выполнить упражнения.

Вопросы для обсуждения:

1. Основные положения теории молекулярных орбиталей при образовании химической связи в химических соединениях.
2. Составление схемы образования молекулярных орбиталей на примере молекулы CO.
3. Основные положения теории поля лигандов.

4. Какие молекулярные орбитали называются связывающими, разрыхляющими, несвязывающими?
5. Составление схем образования молекулярных орбиталей в октаэдрических комплексах.
6. Высокоспиновые и низкоспиновые октаэдрические комплексы с d^6 -конфигурацией.
7. Спин-свободные и спин-спаренные комплексы.

Выполнить упражнения:

1. Изобразите схематически образование молекулярных орбиталей в комплексах:



**ТЕМА № 7. Термодинамика процесса комплексообразования
в растворах КС**

(практическое занятие, 2 часа)

Цель занятия:

1. Дать представление о равновесии в водных растворах комплексных соединений.
2. Научиться составлять уравнения первичной и вторичной диссоциации комплексов, а также выражения для ступенчатых и общих констант устойчивости комплексов.
3. Научиться предсказывать, в каком направлении должна протекать реакция с участием координационного соединения; с какими лигандами должен тот или иной металл образовывать наиболее прочные комплексы.
4. Научиться рассчитывать концентрацию свободных ионов металла в растворе координационного соединения.
5. Выполнить упражнения и решить задачи.

Вопросы для обсуждения:

1. Первичная и вторичная диссоциации комплексных соединений в водных растворах.
2. Существует ли понятие константа равновесия для первичной диссоциации комплексного соединения? Объяснить, почему.

3. Для каких комплексов первичная диссоциация отсутствует?
4. Константы нестойкости комплексов.
5. В чем состоит различие между термодинамическими и концентрационными константами нестойкости?
6. С изменением какой термодинамической функции связаны величины констант нестойкости?
7. Как влияет изменение энтропии на константы устойчивости?
8. Ступенчатые и общие константы образования комплексов, их связь с константами нестойкости.
9. Связь между положением элементов в периодической системе и их способностью к комплексообразованию.
10. В чем заключается концепция жестких и мягких кислот и оснований?
11. Какие кислоты относятся к жестким, а какие – к мягким?
12. Какой характер химической связи преобладает в координационных соединениях, образованных мягкими кислотами и основаниями?
13. Какие ионы металлов координируют тиоцианат-ион через атом азота, а какие – через атом серы?
14. В чем сущность хелатного эффекта?

Выполнить упражнения:

1. Рассмотрите возможность электролитической диссоциации в водном растворе комплексных соединений:

- а) гидроксид диамминсеребра(I);
- б) тетрахлороплатинат(II) калия;
- в) цис-дихлородиамминплатина;
- г) транс-дихлородиамминплатина;
- д) гексацианоферрат(III) калия;
- е) тетрагидроксоцинкат(II) натрия;
- ж) бис(циклопентадиенил)кобальт.

Почему некоторые из этих соединений диссоциируют полностью, а другие практически не диссоциируют?

2. Укажите, какие из комплексных соединений являются неэлектролитами и сильными электролитами в водном растворе:

- а) $K_2[PtCl_6]$; $[Pt(NH_3)_2Br_4]$; $K_3[Fe(CN)_6]$;
 б) $[Pt(NH_3)_2(OH)_2]Cl_2$; $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$; $H_2[SiF_6]$;
 в) $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2$; $[Ag(N_2H_4)Br]$; $Na_2[Zn(CN)_4]$;
 г) $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$; $[Ag(NH_3)_2]Br$; $[Fe(C_5H_5)_2]$.

Для сильных электролитов составьте уравнения электролитической диссоциации.

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

4. Какой комплексный ион должен быть прочнее: $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ или $[Co(NH_3)_6]^{3+}$; $[Fe(CN)_6]^{3-}$ или $[Fe(CN)_6]^{4-}$; $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ или $[Cd(CN)_4]^{2-}$? Объясните, не используя числовых значений констант нестойкости.

5. Пользуясь справочными данными, определите устойчивость следующих комплексов:

- а) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ и $[Co(en)_3]^{3+}$;
 б) $[Ni(N_2H_4)_6]^{2+}$ и $[Ni(en)_3]^{2+}$.

Объясните причину различия в устойчивости комплексов в каждом наборе.

6. Могут ли протекать в прямом направлении следующие реакции?

- а) $K_2[HgI_4] + 4KCN = K_2[Hg(CN)_4] + 4KI$
 б) $[PdI_4]^{2-} + 4Br^- = [PdBr_4]^{2-} + 4I^-$
 в) $[Ag(CN)_2]^- + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]^+ + 2CN^-$
 г) $[HgCl_4]^{2-} + 4I^- = [HgI_2]^{2-} + 4Cl^-$
 д) $[Pd(CN)_4]^{2-} + 4NH_3 = [Pd(NH_3)_4]^{2+} + 4CN^-$

7. Укажите знак стандартной энергии Гиббса реакции в водном растворе ($T=298K$): $[Cd(H_2O)_6]^{2+} + Br^- \leftrightarrow [Cd(H_2O)_5Br]^+ + H_2O$, если константа равновесия $K_c = 1,0$. Какой комплекс (реагент или продукт) обладает большей устойчивостью в растворе?

8. Укажите знак стандартной энергии Гиббса реакции в водном растворе ($T=298K$): $[Co(NH_3)_6]^{3+} + 2H_2O \leftrightarrow [Co(H_2O)(NH_3)_5]^{3+} + NH_3 \cdot H_2O$, если константа равновесия $K_c = 2,2 \cdot 10^{-3}$. Какой комплекс (реагент или продукт) обладает большей устойчивостью в водном растворе?

Решить задачи:

1. Вычислите концентрацию ионов серебра в 0,1 М растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, если константа нестойкости комплексного иона равна $5,89 \cdot 10^{-8}$. Раствор соли содержит 5 г/л NH_3 .

2. Константа нестойкости иона $[\text{HgI}_4]^{2-}$ равна $1,38 \cdot 10^{-30}$. Сколько граммов ртути в виде ионов содержится в 0,1 л 0,01 М $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, в котором находится 5 г NaI ?

3. Рассчитайте молярную концентрацию катионов меди (II) в 0,006 М растворе $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{NCS})_4]$ в присутствии KNCS с концентрацией 0,075 моль/л. Константа устойчивости $[\text{Cu}(\text{NCS})_4]^{2-}$ равна $3,3 \cdot 10^6$.

4. Установите, выпадет ли при 25°C осадок, если смешать равные объемы 0,01 М раствора комплекса $[\text{Cu}(\text{NCS})_4]^{2-}$, содержащего одноименный лиганд с концентрацией 0,5 моль/л, и раствора сероводорода с концентрацией ионов S^{2-} , равной $1,0 \cdot 10^{-13}$ моль/л. Общая константа образования комплекса $[\text{Cu}(\text{NCS})_4]^{2-}$ равна $3,3 \cdot 10^6$; $\text{IP}_{\text{CuS}} = 1,4 \cdot 10^{-36}$.

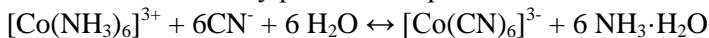
5. Установите, выпадет ли при 25°C осадок, если смешать равные объемы 0,005 М раствора комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, содержащего одноименный лиганд с концентрацией 0,052 моль/л, и 0,25 М раствора Cl^- -иона. Общая константа образования $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ равна $1,6 \cdot 10^7$; $\text{IP}_{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$.

6. Вычислите ΔG процесса $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^-$, если $K_{\text{н}} = 1,0 \cdot 10^{-22}$ при 298К.

7. Константа нестойкости иона $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ при 25°C равна $7,08 \cdot 10^{-18}$. Вычислите ΔG^0 процесса: $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^-$ и покажите, какая реакция может протекать самопроизвольно в растворе, содержащем эти ионы.

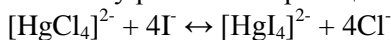
8. Изменение энергии Гиббса для процесса $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- \leftrightarrow \text{Cu}^+ + 2\text{CN}^-$ при 298К равно 137,0 кДж/моль. Вычислите константу нестойкости этого комплексного иона.

9. Рассчитайте константу равновесия реакции:



по значениям общих констант образования комплексов (β_6 ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$) = $1,6 \cdot 10^{35}$, β_6 ($[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$) = $1,0 \cdot 10^{64}$) и укажите преимущественное направление протекания реакции.

10. Рассчитайте константу равновесия реакции:



по значениям общих констант образования комплексов ($\beta_4 ([HgCl_4]^{2-}) = 1,7 \cdot 10^{15}$, $\beta_4 ([HgI_4]^{2-}) = 6,8 \cdot 10^{29}$) и укажите преимущественное направление протекания реакции.

ТЕМА № 8. Взаимное влияние лигандов

(практическое занятие, 2 часа)

Цель занятия:

1. Дать представление о транс-влиянии, открытом И. И. Черняевым.
2. Объяснить закономерности реакций замещения с позиций закономерности транс-влияния.
3. Рассмотреть теории транс-влияния.
4. Рассмотреть представление о цис-влиянии.
5. Выполнить упражнения.

Вопросы для обсуждения:

1. Транс-влияние, открытое И. И. Черняевым.
2. Ряд трансвлияния лигандов в комплексах Pt(II).
3. Объяснение закономерностей реакций замещения с позиций закономерности транс-влияния.
4. Как исходя из закономерностей транс-влияния можно объяснить правило Пейроне?
5. В чем заключается правило Иергенсена? Как оно связано с транс-влиянием лигандов?
6. Почему с помощью тиомочевинной реакции Курнакова можно определить геометрическую конфигурацию комплекса?
7. Теории транс-влияния. Трансвлияние по Гринбергу. Транс-эффект по Чатту.
8. Кинетика реакций замещения и изотопного обмена лигандов.
9. Инертные и лабильные комплексы. Кинетика и трансвлияние.
10. Цис-влияние.

Выполнить упражнения:

1. Почему строение комплекса состава $[Pt(NH_3)C_2H_4Cl_2]$ зависит от порядка введения лигандов?
2. Предложите схемы синтеза следующих координационных соединений исходя из $K_2[PtCl_4]$:

- а) $\text{cis-}[\text{PtPy}_2\text{Cl}_2]$
- б) $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{I}_2]$
- в) $\text{cis-}[\text{PtNH}_3\text{PyCl}_2]$
- г) $\text{trans-}[\text{PtNH}_3\text{PyCl}_2]$.

3. Как закономерность трансвлияния объясняют исходя из поляризационных представлений?

4. Почему образование π -дативной связи между центральным атомом и лигандом ускоряет замещение лиганда в транс-положении?

5. В каких случаях проявляются одновременно σ -транс- и π -транс-эффекты?

6. В соответствии с временем протекания реакции обмена лигандами (L^*) установите порядок увеличения лабильности комплексов $[\text{ML}_n]^\pm$:

- а) $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} - 2 \text{ мин};$
- б) $[\text{BiI}_4]^- - 5 \text{ мин};$
- в) $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} - 0,3 \text{ мин};$
- г) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} - 3480 \text{ мин}.$

7. Используя явление транс-влияния в комплексных соединениях платины (II), напишите уравнение реакции, по которой исходя из $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ можно получить $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

8. Используя явление транс-влияния лигандов в координационных соединениях платины(II), составьте уравнения реакций, с помощью которых можно получить $\text{trans-K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{CN})\text{Cl}_2]$ и $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$, если исходным веществом является тетрахлоороплатинат(II) калия.

9. При действии аммиака на тетрахлоороплатинат(II) калия образуется cis- изомер (а не trans- изомер) дихлордиамминплатины. Объясните этот факт.

ТЕМА № 9. Кислотно-основные свойства КС

(практическое занятие, 2 часа)

Цель занятия:

1. Дать представление о кислотно-основных свойствах координационных соединений
2. Рассмотреть аква-гидроксопревращения и амидореакции.
3. Рассмотреть факторы, от которых зависят кислотные свойства комплексов.

4. Выполнить упражнения.

Вопросы для обсуждения:

1. Чем обусловлены кислотные свойства координационных соединений?

2. Что общего между аква-гидроксопревращениями и амидореакциями?

3. Перечислите факторы, от которых зависят кислотные свойства комплексов.

4. Что называется ионным потенциалом? Как его величина влияет на кислотные свойства комплексов?

5. Как влияет увеличение числа молекул RH во внутренней сфере на кислотные свойства комплексов?

6. Чем можно объяснить, что кислотные свойства аквакомплексов выражены сильнее, чем аммиакатов?

Выполнить упражнения:

1. Какой из следующих комплексов является более сильной кислотой? Почему?

а) $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ или $[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl]^{2+}$;

б) $[CrPy_2(H_2O)_4]^{3+}$ или $[CrPy_3(H_2O)_3]^{3+}$;

в) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ или $[Co(NH_3)_6]^{2+}$;

г) $[Cr(NH_3)_5Cl]^{2+}$ или $[Cr(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$;

д) $[Pt(NH_3)_3(H_2O)Cl_2]^{2+}$ или $[Pt(NH_3)_3(H_2O)]^{2+}$.

2. Составьте уравнения протолитических реакций в водном растворе для комплексов, проявляющих кислотные свойства $[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}$, основные свойства $[CrPy_2(H_2O)_3OH]^{2+}$ и свойства амфолитов $[Zn(H_2O)_3OH]^+$.

3. Составьте уравнения протолитических реакций в водном растворе для комплексов с основными свойствами - $[Co(NH_3)_5OH]^{2+}$, кислотными свойствами - $[Co(H_2O)(NH_3)_5]^{3+}$ и свойствами амфолитов - $[Zn(H_2O)_3OH]^+$.

4. Напишите уравнения реакций гидролиза аквакатионов $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$.

5. Составьте уравнения протолитических реакций в водном растворе для комплексов, проявляющих основные свойства:

- а) $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{NH}_2]^{2+}$;
- б) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{ClNH}_2]^{2+}$;
- в) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{3+}$.

6. Составьте уравнения протолитических реакций в водном растворе для комплексов, проявляющих кислотные свойства:

- а) $[\text{CrPy}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$;
- б) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_2]^{2+}$;
- в) $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$.

7. В воду вводят следующие комплексы:

- а) катион тетраамминмеди(II);
- б) тетрабромоплюмбат(II)-ион;
- в) гексагидроксохромат(III)-ион;
- г) катион гексаамминкобальта(II);
- д) тетраиодоцинкат(II)-ион;
- е) гексакис(тиоцианато)феррат(III)-ион.

Протекают реакции акватации (замещение лиганда молекулами воды). Укажите наиболее вероятные по составу продукты реакции. Ваш выбор обоснуйте справочными данными.

ТЕМА № 10: Транс-влияние и кислотно-основные свойства КС

(практическое занятие, 2 часа)

Цель занятия:

1. Дать представление о взаимосвязи кислотно-основных свойств и транс-влияния лигандов.
2. Рассмотреть характер химической связи металл – лиганд.

Вопросы для обсуждения:

1. Как поляризационная модель транс-влияния объясняет, почему цис- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ является более слабой кислотой, чем транс-изомер? Как этот факт можно объяснить исходя из модели σ -транс-влияния?

2. Чем объяснить, что в присутствии молекулы этилена усиливается кислотная диссоциация молекулы RN , находящейся в транс-положении?

3. Объясните, почему комплекс $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ в водном растворе кислотных свойств не проявляет, а $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^{2+}$ является слабой кислотой.

4. В каких случаях, сравнивая константы диссоциации комплексов можно судить о транс-влиянии лигандов?

5. Константа кислотной диссоциации цис- $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ равна $2,7 \cdot 10^{-6}$, а константа диссоциации цис- $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ равна $2,9 \cdot 10^{-6}$. Какой из аминов – метиламин или этиламин – обладает несколько большим транс-влиянием?

6. Какую информацию можно получить, сравнивая константы диссоциации аналогично построенных комплексов с любыми транс-активными лигандами?

7. Константа кислотной диссоциации комплекса транс- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ равна $5 \cdot 10^{-5}$, а транс- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Ph}_3\text{P})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ $3 \cdot 10^{-6}$. Можно ли на этом основании сделать вывод, какой из двух лигандов обладает более сильным транс-влиянием?

8. Тиомочевина Thio обладает большим транс-влиянием, чем диметилсульфоксид, а кислотные свойства транс- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ выражены сильнее, чем у транс- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Thio}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$. Что можно сказать о характере химических связей в этих комплексах?

ТЕМА № 11. Окислительно-восстановительные свойства КС

(практическое занятие, 2 часа)

Цель занятия:

1. Дать представление об окислительно-восстановительных свойствах КС.

2. Рассмотреть влияние природы лигандов на окислительно-восстановительные свойства.

3. Определять направление протекания ОВР с участием комплексных ионов.

4. Выполнить упражнения и решить задачи.

Вопросы для обсуждения:

1. Что представляет собой окислительно-восстановительный электрод и его потенциал?

2. Напишите уравнение Нернста для окислительно-восстановительного электрода.

3. Какие свойства веществ характеризуют величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов?

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

5. Как можно рассчитать константу равновесия окислительно-восстановительной реакции?

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

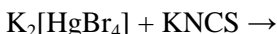
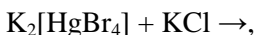
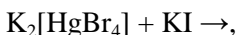
Выполнить упражнения и решить задачи:

1. Электродные потенциалы систем:



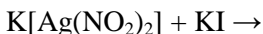
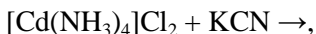
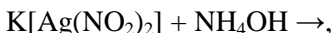
соответственно равны 1,842 В и 0,1 В. В каком виде Co(III) более стабилен и в каком проявляет более сильные окислительные свойства?

2. Пользуясь значениями общих констант образования комплексов, определите, в каких случаях в водных растворах произойдет замещение лигандов? Запишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения возможных реакций:



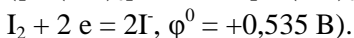
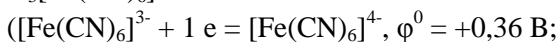
(βн: $[\text{HgBr}_4]^{2-} = 1 \cdot 10^{20}$; $[\text{HgCl}_4]^{2-} = 1,7 \cdot 10^{15}$; $[\text{HgI}_4]^{2-} = 6,8 \cdot 10^{29}$; $\text{Hg}(\text{NCS})_4]^{2-} = 1,6 \cdot 10^{21}$).

3. Пользуясь значениями общих констант образования комплексов, определите, в каких случаях в водных растворах произойдет замещение лигандов в комплексах? Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения возможных реакций:



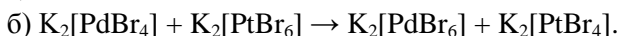
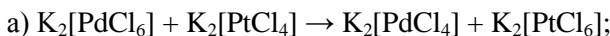
(βn: $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^- = 6,8 \cdot 10^2$; $[\text{AgI}_2]^- = 5,57 \cdot 10^{10}$; $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 2,3 \cdot 10^7$; $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} = 1,3 \cdot 10^{17}$; $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 1,6 \cdot 10^7$).

4. Пользуясь величинами стандартных (окислительно-восстановительных) потенциалов, определите, возможны ли следующие окислительно-восстановительные реакции:

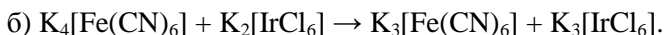
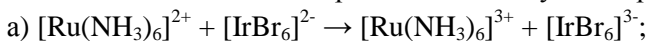


5. Могут ли самопроизвольно протекать следующие реакции?

Подтвердить расчетами:



6. Рассчитайте константы равновесия следующих реакций:



ТЕМА № 12. Окислительно-восстановительные превращения КС

(практическое занятие, 2 часа)

Цель занятия:

1. Рассмотреть различные виды окислительно-восстановительных превращений координационных соединений.

2. Научиться составлять уравнения ОВР различных видов с участием КС.

3. Выполнить упражнения.

Вопросы для обсуждения:

1. Окислительно-восстановительное взаимодействие между комплексами разных металлов. Примеры.

2. Окислительное присоединение. Примеры.

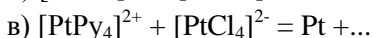
3. Внутрисферное окислительно-восстановительное взаимодействие. Примеры.

4. Взаимодействие между комплексными соединениями одного и того же металла в разной степени окисления. Примеры.

5. Взаимодействие между комплексными соединениями одного и того же металла в одинаковой степени окисления, но с разными лигандами. Примеры.

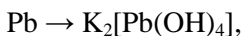
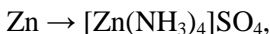
Выполнить упражнения:

1. Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций между комплексами одного и того же металла. Какие из них могут протекать в прямом направлении?

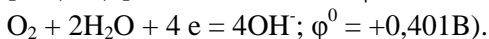
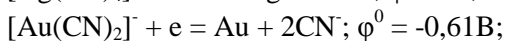
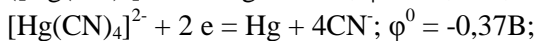
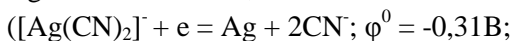


2. Карбонил никеля $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ может быть получен при действии оксида углерода(II) на тонкодисперсный порошок металла. Какой объем займет пентакарбонил никеля, если в реакцию вступило 23,48 г никеля, а потери составили 10%?

3. Напишите уравнения реакций, используя любые необходимые реактивы:



4. Пользуясь величинами стандартных электродных потенциалов, определите, возможны ли следующие окислительно-восстановительные реакции:



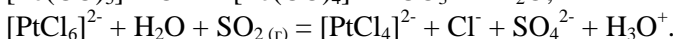
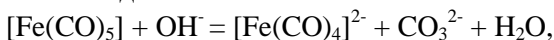
Напишите уравнения реакций.

5. Для получения гексахлорородата (III) натрия смесь измельченного металлического родия с NaCl подвергают хлорированию при высокой температуре. Напишите уравнение реакции.

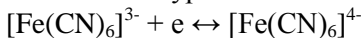
6. Разложение координационного соединения $[\text{La}(\text{ДМФА})_8][\text{Cr}(\text{SCN})_6]$ при температурах $\sim 250^\circ\text{C}$ протекает с отщеплением лиганда катиона. Запишите уравнение реакции.

7. Составьте уравнения реакций, протекающих при нагревании следующих координационных соединений и приводящих к замещению двух координационных мест ионами внешней сферы с образованием двухлигандных комплексов: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$; $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]\text{I}_3$; $[\text{Pt}(\text{py})_4]\text{Br}_2$.

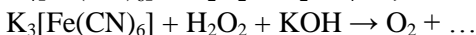
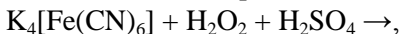
8. Подберите коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водном растворе, электронно-ионным методом:



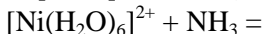
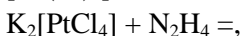
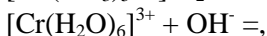
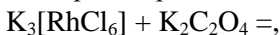
9. Закончите уравнения взаимного превращения ионов



в зависимости от среды:



10. Составьте уравнение реакций полного замещения лигандов в водном растворе:



ТЕМА № 13. Теоретические основы синтеза КС

(практическое занятие, 2 часа)

Цель занятия:

1. Рассмотреть зависимость способности элемента к комплексообразованию от его положения в Периодической системе Д. И. Менделеева.

2. Научиться составлять уравнения реакций различных групп для получения КС.

3. Выполнить упражнения.

Вопросы для обсуждения:

1. Назвать основные группы реакций комплексных частиц.
2. Реакции присоединения, замещения или отщепления.
3. Реакции связанного лиганда.
4. Реакции изомеризации комплекса.

Выполнить упражнения:

1. Как из ЭO_2 или Э(ОН)_4 (Э - Ge, Sn, Pb) получить гидроксокомплексы? Напишите уравнения реакций.
2. Как из оксидов ЭO и гидроксидов Э(ОН)_2 получить гидроксокомплексы (Э - Ge, Sn, Pb)? Напишите уравнения реакций.
3. Как из $\text{Э}_2\text{O}_3$ или Э(ОН)_3 (Э - Al, Ga, In) получить гидроксокомплексы? Напишите уравнения реакций.
4. Чем обусловлено увеличение растворимости йода в воде при добавлении иодида калия? Напишите уравнение реакции.
5. При взаимодействии 3,92 г гидроксида меди (II) и 150 мл водного раствора аммиака с массовой долей NH_3 25% и плотностью 907 кг/м^3 образовался раствор гидроксида тетраамминмеди (II). Определите массовую долю (в %) этого вещества в полученном растворе.
6. Минерал криолит $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ синтезируют на заводах совместным взаимодействием гидроксида алюминия и карбоната натрия с фтороводородной кислотой. Составьте уравнение реакции.
7. Хлорид серебра растворяется в растворах аммиака и тиосульфата натрия. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.
8. Составьте уравнения реакций получения двухлигандных комплексов, содержащих равное число обоих лигандов:
 $\text{K}_2[\text{PtCl}_4] + \text{py} =$; $[\text{RhCl}_6]^{3-} + \text{en} =$;
 $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{NH}_4\text{OH} =$.
9. Какой изомер дихлородиаминоплатины получается при нагревании хлорида тетраамминплатины(II)?
10. Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно получить транс- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2]\text{SO}_4$, исходя из $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ и H_2O_2 .
11. Значение стандартного электродного потенциала полуреакции: $\text{Hg}^{2+} + 2 \text{e} \leftrightarrow \text{Hg}_{(\text{ж})}$ больше нуля. Однако ртуть реагирует с HI с выделением водорода. Объясните этот факт и составьте уравнение реакции.

**ТЕМА № 14. Использование окислительно-восстановительных
реакций для синтеза КС**
(практическое занятие, 2 часа)

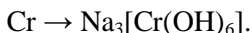
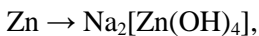
Цель занятия:

1. Рассмотреть различные виды окислительно-восстановительных превращений для синтеза координационных соединений.
2. Научиться составлять уравнения ОВР различных видов с участием КС.
3. Выполнить упражнения.

Выполнить упражнения и решить задачи:

1. «Царская водка» растворяет палладий, образуя кислоту $\text{H}_2[\text{PdCl}_6]$, которая при упаривании раствора переходит в более устойчивую кислоту $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$. Напишите уравнения реакций.

2. Составьте уравнение реакций, с помощью которых можно осуществить превращения:



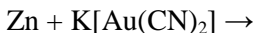
3. Гексахлорорутенат(IV) водорода можно получить, растворяя рутений в «царской водке». Аналогичное соединение образуется при растворении платины в насыщенной хлором соляной кислоте. Составьте уравнения полуреакций и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

4. Если через щелочной раствор, содержащий взвесь $\text{Cu}(\text{OH})_2$, пропустить хлор, то раствор окрашивается в красный цвет за счет образования иона $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^-$. Напишите уравнение реакции. Укажите, чему равны степень окисления и координационное число комплексообразователя.

5. Напишите уравнение реакции растворения тантала в смеси азотной и плавиковой кислот, если тантал окисляется до гептафторотантала (V) водорода, азотная кислота восстанавливается до оксида азота(II).

6. Напишите уравнение реакции растворения золота в «царской водке». Какая масса золота растворилась, если в результате реакции выделилось 28 л оксида азота(II) (н.у.)?

7. Составьте уравнения реакций:



8. Какой окислитель можно использовать для окисления $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$?

$$\varphi^0(\text{Cl}_2/2\text{Cl}) = +1,36 \text{ В}; \varphi^0(\text{I}_2/2\text{I}) = +0,53 \text{ В};$$

$$\varphi^0(\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-) = +0,40 \text{ В};$$

$$\varphi^0([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = +0,54 \text{ В};$$

$$\varphi^0(\text{BrO}_3^- + \text{H}_2\text{O}/\text{BrO}^- + \text{OH}^-) = +0,538 \text{ В}.$$

Составить уравнение реакции.

9. Составьте уравнение реакции и определите восстановитель:



10. Закончите уравнения реакций, подберите коэффициенты:



ТЕМА № 15. Применение КС в аналитической химии

(практическое занятие, 2 часа)

Цель занятия:

1. Рассмотреть применение координационных соединений в аналитической химии.

2. Заслушать и обсудить рефераты.

Вопросы для обсуждения:

1. Применение координационных соединений в качественном анализе.

2. Применение координационных соединений в количественном анализе.

3. Применение КС в методе осаждения. Примеры.

4. Применение КС в объемном анализе. Комплексонометрия.

5. Применение КС в колориметрических методах.

6. Применение КС в полярографическом анализе.

ТЕМА № 16.Metalloкомплексный катализ

(практическое занятие, 2 часа)

Цель занятия:

1. Рассмотреть применение координационных соединений в металлокомплексном катализе.
2. Заслушать и обсудить рефераты.

Вопросы для обсуждения:

1. Применение КС в гомогенном и гетерогенном катализе.
2. Применение КС в фотографической химии.
3. Применение КС в химии красителей и пигментов, химической технологии.
4. Применение КС в гидрометаллургии и других областях.

ТЕМА № 17. Бионеорганическая химия и медицина

(практическое занятие, 2 часа)

Цель занятия:

1. Рассмотреть применение координационных соединений в бионеорганической химии и медицине.
2. Заслушать и обсудить рефераты.

Вопросы для обсуждения:

1. Бионеметаллы и биометаллы.
2. Важнейшие биолиганды.
3. Биологическая роль неорганических соединений.
4. Транспорт ионов металлов и других неорганических компонентов в растительных и животных организмах.
5. Металлсодержащие ферменты.
6. Биок комплексы и биокластеры.

ТЕМА № 18. Итоговое занятие

(компьютерное тестирование, 2 часа)

8. ПРИМЕРНАЯ ТЕМАТИКА РЕФЕРАТОВ

1. Вклад русских ученых в координационную химию.
2. Кинетика и механизм реакций комплексообразования.
3. Биологическая роль координационных соединений платиновых металлов.
4. Биок комплексы с анионами неорганических кислот.
5. Биок комплексы с аминокислотами и белками. Транспорт ионов металлов хелатными и макроциклическими биолигандами.
6. Биок комплексы с порфиринами. Явление экстраординации.
7. Токсичность металлов: роль комплексообразования.
8. Координационные соединения как аналитические реагенты.
9. Координационные соединения как катализаторы. Металлокомплексный катализ.
10. Координационные соединения как органические красители и неорганические пигменты.
11. Координационные соединения в химической технологии.
12. Применение координационных соединений в качестве лекарственных препаратов.
13. Краун-эфиры и их металлокомплексы.
14. Криптанты.
15. Амбидентатные лиганды в современной химии координационных соединений.
16. Константы устойчивости координационных соединений и методы их определения.
17. Основные типы, номенклатура и изомерия координационных соединений.
18. Физические и физико-химические методы исследования координационных соединений.
19. Методы синтеза координационных соединений.
20. Химическая связь в координационных соединениях.

21. Кислотно-основные свойства координационных соединений.
22. Окислительно-восстановительные свойства координационных соединений.
23. Равновесия в растворах координационных соединений.
24. Взаимное влияние лигандов во внутренней сфере координационных соединений.

Для закрепления знаний, полученных при изучении теоретического материала по дисциплине «Химия координационных соединений», в качестве самостоятельной работы необходимо написать реферат по теме, выбранной студентом. Написание реферата способствует закреплению и углублению знаний, а также выработке навыков научного исследования, творческого мышления, умения самостоятельно решать поставленные перед студентом задачи.

Структура работы согласно ГОСТ 7.9-95 должна включать: титульный лист, содержание с номерами страниц, введение, основную часть, заключение, список литературы и приложения.

Общие требования к тексту: объем реферата в пределах 15-20 машинописных страниц на листах А4 исключительно на одной стороне листа; размеры полей: правое – 15 мм, левое – 30 мм, нижнее и верхнее по 20 мм. Шрифт текста – Times New Roman, кегль – 14, межстрочный интервал – 1,5, кроме титульной страницы. Страницы нумеруются арабскими цифрами по центру. На титульном листе номер страницы не ставится, но учитывается.

Согласно ГОСТ 7.9-95 на титульном листе указываются наименование учебного заведения, факультет, кафедра, название дисциплины и тема реферата, данные студента и преподавателя, город и год представления реферата.

Образец оформления титульного листа

**Министерство образования и науки Российской Федерации
ФГБОУ ВО «Северо-Осетинский государственный университет
имени Коста Левановича Хетагурова»
Факультет химии, биологии и биотехнологии
Кафедра общей и неорганической химии**

Реферат

по дисциплине «Химия координационных соединений»

Тема:

Работу выполнил(а) студент(ка)

Иванов И. А.

II курс, направление подготовки

04.03.01 Химия, группа _____

Научный руководитель:

доцент кафедры общей и неорганической
химии, к. х. н. **Неёлова О. В.**

Владикавказ 2017

При оформлении списка литературы используются ГОСТ 7.1 2003 «Библиографическая запись. Библиографическое описание. Общие требования и правила составления» и ГОСТ Р 7.0.5 2008 «Библиографическая ссылка. Общие требования и правила составления». По каждому изданию указывается фамилия и инициалы автора (авторов), точное название, место издания, наименование издательства, год издания, количество страниц. Для журнальной статьи указываются фамилия и инициалы автора, название статьи, название журнала, год выпуска, номер журнала и страницы, занимаемые в журнале статьей.

Примеры оформления списка литературы:

1. *Киселев, Ю. М., Добрынина Н. А.* Химия координационных соединений. – М. : Академия, 2007. – 352 с.

2. Координационная химия / В. В. Скопенко и др. – М. : ИКЦ «Академкнига», 2007. – 487 с.

3. *Скорик Ю. А.* Корреляционный анализ кислотно-основных и комплексообразующих свойств N,N-ди(2-карбоксиэтил)анилинов / Ю. А. Скорик, Л. К. Неудачина, А. А. Вшивков // Журн. общ. химии. – 1999. – Т. 69. – Вып. 2. – С. 296–301.

4. *Неудачина, Л. К.* Физико-химические основы применения координационных соединений : [учеб. пособие] / Л. К. Неудачина, Н. В. Лакиза ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2014. – 124 с.

9. ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ РУБЕЖНОГО КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ

Теоретические вопросы

1. История открытия координационных соединений.
2. Классические теории образования координационных соединений.
3. Основные положения координационной теории А. Вернера.
4. Структура координационных соединений (комплекссообразователь, координационное число).
5. Лиганды (моно- и полидентатные).
6. Классификация комплексных соединений в зависимости от заряда внутренней сферы.
7. Классификация комплексных соединений в зависимости от природы лигандов.
8. Циклические комплексные соединения.
9. Полиядерные комплексные соединения.
10. Номенклатура координационных соединений. Правила составления названий разных типов координационных соединений.
11. Изомерия координационных соединений:
 - геометрическая изомерия;
 - цис-, транс-изомерия;
 - координационная изомерия;
 - координационная полимерия;
 - ионизационная изомерия;
 - гидратная изомерия;
 - связевая изомерия;
 - оптическая изомерия.
12. Природа химической связи в координационных соединениях.
13. Электростатические представления.
14. Метод валентных связей. Сущность донорно-акцепторного механизма образования координационной связи.

15. Типы гибридизации атомных орбиталей при образовании координационных соединений и геометрическая конфигурация комплексов.
16. π -Дативная связь и ее влияние на эффективный заряд центрального иона.
17. Теория кристаллического поля.
18. Схемы расщепления d-орбиталей металла в октаэдрическом, тетраэдрическом и квадратном полях лигандов.
19. Параметр расщепления и его экспериментальное определение.
20. Спектрохимический ряд лигандов.
21. Высоко- и низкоспиновые комплексы.
22. Объяснение окраски комплексных соединений по теории кристаллического поля.
23. Теория поля лигандов. Основные положения метода молекулярных орбиталей.
24. Взаимное влияние лигандов. Явление транс-влияния.
25. Ряд лигандов, расположенных по их транс-влиянию.
26. Основные теоретические представления о механизме транс-влияния.
27. Эффект цис-влияния.
28. Поведение комплексных соединений в растворе. Первичная и вторичная диссоциации. Ступенчатые и общие константы нестойкости.
29. Положение элементов в периодической системе и их способность к комплексообразованию.
30. Жесткие и мягкие кислоты и основания.
31. Хелатный эффект.
32. Равновесия в растворах комплексных соединений.
33. Условия, определяющие направление реакций в растворах комплексных соединений.
34. Термодинамическая устойчивость комплексов и транс-влияние.
35. Окислительно-восстановительные свойства координационных соединений.
36. Уравнение Нернста для окислительно-восстановительного электрода.

37. Условие самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции.
38. Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции.
39. Влияние природы лигандов на окислительно-восстановительные свойства.
40. Виды окислительно-восстановительных превращений координационных соединений.
41. Реакции окислительного присоединения.
42. Кислотно-основные свойства координационных соединений.
43. Акви-гидроксопревращения. Амидо-реакции.
44. Факторы, от которых зависят кислотные свойства комплекса: степень окисления комплексообразователя, заряд внутренней сферы, кислотные свойства в некоординированном состоянии, состав внутренней сферы.
45. Транс-влияние и кислотно-основные свойства. Связь между акватационными и протолитическими равновесиями.
46. Теоретические основы синтеза координационных соединений.
47. Термодинамический и кинетический факторы, определяющие направление реакций замещения.
48. Роль растворимости компонентов реакции, синтез в неводных средах. Влияние pH среды.
49. Использование окислительно-восстановительных реакций для синтеза координационных соединений.
50. Внешнесферные и внутрисферные окислительно-восстановительные реакции.
51. Окислительно-восстановительные реакции присоединения.
52. Термические превращения координационных соединений.
53. Применение координационных соединений в аналитической химии.
54. Металлокомплексный катализ, реакции гомогенного катализа с участием комплексов.
55. Бионеорганическая химия и медицина.
56. Понятие о биокоординационной химии. Биок комплексы и биокластеры.

57. Фотографическая химия, красители и пигменты.

58. Химическая технология, гидрометаллургия и др. области применения координационных соединений.

Примерные вопросы и упражнения для практических заданий

1. Приведите пример взаимного влияния атомов в молекуле на примере координационных соединений.

2. Что такое транс-эффект? Возможен ли он для октаэдрического и тетраэдрического координационного иона?

3. Какие биологические процессы идут с участием комплексных соединений?

4. Образование каких типов комплексов сопровождается циклизацией молекулы? От чего зависит прочность цикла? Какие циклы являются наиболее прочными? Правило Чугаева.

5. Какие типы гибридизации характерны для иона титана (+4) в комплексных соединениях?

6. Какие типы гибридизации характерны для иона железа (+3) в комплексных соединениях?

7. Чем обусловлены парамагнитные свойства комплексов. Когда комплекс диамагнитен?

8. На чем основано применение комплексов в качестве аналитических реагентов?

9. Какие свойства анализируемого объекта можно модифицировать посредством реакции образования комплекса?

10. Каковы преимущества применения реакций комплексообразования в металлургической промышленности?

11. Приведите примеры механизмов действия ионообменных смол, содержащих комплексообразование в качестве этапа очистки.

12. Что такое катализаторы Циглера-Натта?

13. Какие металлы образуют катализаторы Циглера-Натта?

14. Приведите механизм действия катализатора Циглера-Натта?

15. Каков механизм катализа процесса гидрирования непредельных углеводородов с участием карбонильных комплексов металлов?

16. Приведите механизм циклической и линейной полимеризации ацетилена. Какой комплекс катализирует эту реакцию?

17. В чем состоит механизм реакции Фриделя-Крафтса?

18. Приведите примеры полупроводников на основе комплексных соединений. К каким типам комплексов они принадлежат?

19. Приведите примеры структур хелато-полимеров.

20. Назовите все разделы промышленности, где наиболее часто применяются комплексные соединения.

21. Какие критерии позволяют найти набор возможных координационных чисел для данного катиона.

22. Как найти наиболее характерное координационное число из всех возможных.

23. Что такое критическое отношение радиусов.

24. Виды поляризации. Поляризация в комплексах.

25. Как с позиций поляризационных представлений трактуется транс-эффект.

26. Приведите примеры обращения устойчивости комплексов одного и того же типа. С чем связано такое явление?

27. Назовите данные комплексные соединения, укажите комплексообразователь и лиганды, координационное число и заряд комплексообразователя, внешнюю и внутреннюю сферы. Как протекает процесс диссоциации этих комплексных соединений в растворе? Напишите выражение для общей константы нестойкости комплексного иона.

$K[AuBr_4]$, $[Cr(NH_3)_4(H_2O)_2]Br_3$, $Ba[Cu(CN)_3(SCN)]$, $Cu_2[Fe(CN)_6]$,
 $K[Pt(NH_3)Cl_5]$, $H[Co(CN)_4(H_2O)_2]$, $[Cd(NH_3)_4](OH)_2$, $Na_3[Co(NO_2)_6]$.

28. Составьте формулы следующих соединений: гексацианоферрат (II) калия, сульфат дихлоротетраамминхрома (III), трибромотриамминкобальт, гексахлорородат (III) аммония, хлорид хлородиамминаквапалладия (II), динитродиаминоплатина, нитрат динитрохлоротриамминплатины (IV), тетранитродиаминокобальтат (II) калия.

29. Из каких солей можно получить $K_3[Fe(CN)_6]$? Напишите уравнение реакции.

30. Известно, что из раствора комплексной соли $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ нитрат серебра осаждает весь хлор, а из раствора $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ только 2/3 хлора. Исходя из этого, напишите координационные формулы обоих соединений и уравнения их диссоциации.

31. Какое основание является более сильным: $\text{Cu}(\text{OH})_2$ или комплексное $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$? Почему?

32. Написать в молекулярной и ионной форме уравнение реакции между $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, протекающей с образованием осадка $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

33. Пользуясь таблицей констант нестойкости, расположить в порядке повышения устойчивости следующие ионы: $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$.

34. При добавлении HNO_3 или KCN или металлического цинка в раствор $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ комплексный ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ разрушается и образуется новый комплексный ион. Написать уравнения соответствующих реакции в молекулярной и ионной форме и объяснить причину их протекания.

35. Дать анализ химической связи между центральным атомом и лигандами в комплексных ионах $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. Каков характер гибридизации орбиталей центрального атома?

36. Объяснить, почему ион $[\text{CoF}_6]^{3-}$ парамагнитен, а ион $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ диамагнитен.

37. Объяснить, почему соединения золота (I) не окрашены, а соединения золота (III) – окрашены.

38. Ион $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ парамагнитен, а ион $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ диамагнитен. Определить тип гибридизации АО иона Ni^{2+} и пространственную структуру каждого комплексного иона.

39. Ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ диамагнитен. Определить тип гибридизации АО иона Fe^{2+} и пространственную структуру комплексного иона.

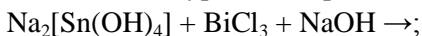
40. Как происходит расщепление энергетических уровней d-орбиталей под действием электростатического поля лигандов в координационных соединениях $\text{K}_2[\text{NiCl}_4]$ и $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$?

41. Используя явление транс-влияния в комплексных соединениях платины (II), напишите уравнение реакции, по которой исходя из $K_2[PtCl_4]$ можно получить цис- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

42. Используя явление транс-влияния лигандов в координационных соединениях платины(II), составьте уравнения реакций, с помощью которых можно получить транс- $K[Pt(NH_3)(CN)Cl_2]$ и цис- $[Pt(H_2O)_2Cl_2]$, если исходным веществом является тетрахлороплатинат(II) калия.

43. Составьте уравнения протолитических реакций в водном растворе для комплексов, проявляющих кислотные свойства $[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}$, основные свойства $[CrPy_2(H_2O)_3OH]^{2+}$ и свойства амфотеров $[Zn(H_2O)_3OH]^+$.

44. Закончите уравнения реакций, подберите коэффициенты:



Примерные типы расчетных задач

1. Вычислить массу серебра, образующегося при действии избытка цинка на 300 мл раствора хлорида диамминсеребра (I) с концентрацией 0,2 моль/л.

2. Вычислить объем 0,1 М раствора тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$, необходимый для растворения 3,76 г бромида серебра.

3. Вычислить массу сульфата гексаамминникеля (II), который образуется при действии избытка раствора аммиака на 500 мл раствора сульфата никеля (II) с концентрацией 0,08 моль/л.

4. Вычислить массу 30 % раствора гидроксида калия, необходимого для добавления к 500 мл 0,2 н. раствора сульфата цинка для образования тетрагидроксоцинката(II) калия.

5. Вычислить объем 0,1 М раствора $AgNO_3$, необходимого для осаждения ионов Cl^- из $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2$, содержащегося в 25 мл 0,1 М раствора его.

6. Для осаждения хлорид-ионов, составляющих внешнюю сферу комплексного соединения состава $CrCl_3 \cdot 5H_2O$, из 100 мл 0,02 М его раствора, потребовалось 20 мл 0,2 М раствора $AgNO_3$. По результатам этого опыта составьте координационную формулу исходного соединения.

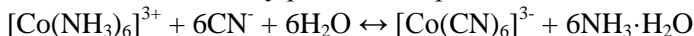
7. Установите, выпадет ли при 25 °С осадок, если смешать равные объемы 0,005 М раствора комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, содержащего одноименный лиганд с концентрацией 0,052 моль/л, и 0,25 М раствора Cl^- -иона. Общая константа образования $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ равна $1,6 \cdot 10^7$; $\text{P} \text{AgCl} = 1,8 \cdot 10^{-10}$.

8. Вычислите ΔG процесса $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^-$, если $K_{\text{н}} = 1,0 \cdot 10^{-22}$ при 298 К.

9. Константа нестойкости иона $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ при 25 °С равна $7,08 \cdot 10^{-18}$. Вычислите ΔG° процесса $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^-$ и покажите, какая реакция может протекать самопроизвольно в растворе, содержащем эти ионы.

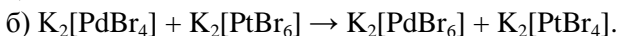
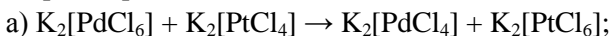
10. Изменение энергии Гиббса для процесса $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- \leftrightarrow \text{Cu}^+ + 2\text{CN}^-$ при 298 К равно 137,0 кДж/моль. Вычислите константу нестойкости этого комплексного иона.

11. Рассчитайте константу равновесия реакции:

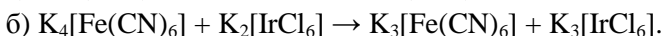
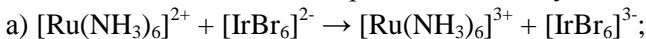


по значениям общих констант образования комплексов ($\beta_6([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) = 1,6 \cdot 10^{35}$, $\beta_6([\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}) = 1,0 \cdot 10^{64}$) и укажите преимущественное направление протекания реакции.

12. Могут ли самопроизвольно протекать следующие реакции? Подтвердить расчетами:



13. Рассчитайте константы равновесия следующих реакций:



10. ВОПРОСЫ К ЗАЧЕТУ

1. История открытия координационных соединений.
2. Классические теории образования координационных соединений.
3. Основные положения координационной теории А. Вернера.
4. Структура координационных соединений (комплекссообразователь, координационное число).
5. Лиганды (моно- и полидентатные).
6. Классификация комплексных соединений в зависимости от заряда внутренней сферы.
7. Классификация комплексных соединений в зависимости от природы лигандов.
8. Циклические комплексные соединения.
9. Полиядерные комплексные соединения.
10. Номенклатура координационных соединений. Правила составления названий разных типов координационных соединений.
11. Изомерия координационных соединений:
 - геометрическая изомерия;
 - цис-, транс-изомерия;
 - координационная изомерия;
 - координационная полимерия;
 - ионизационная изомерия;
 - гидратная изомерия;
 - связевая изомерия;
 - оптическая изомерия.
12. Природа химической связи в координационных соединениях.
13. Электростатические представления.
14. Метод валентных связей. Сущность донорно-акцепторного механизма образования координационной связи.
15. Типы гибридизации атомных орбиталей при образовании координационных соединений и геометрическая конфигурация комплексов.
16. π -Дативная связь и ее влияние на эффективный заряд центрального иона.
17. Теория кристаллического поля.

18. Схемы расщепления d-орбиталей металла в октаэдрическом, тетраэдрическом и квадратном полях лигандов.
19. Параметр расщепления и его экспериментальное определение.
20. Спектрохимический ряд лигандов.
21. Высокоспиновые и низкоспиновые комплексы.
22. Объяснение окраски комплексных соединений по теории кристаллического поля.
23. Теория поля лигандов. Основные положения метода молекулярных орбиталей.
24. Взаимное влияние лигандов. Явление транс-влияния.
25. Ряд лигандов, расположенных по их транс-влиянию.
26. Основные теоретические представления о механизме транс-влияния.
27. Эффект цис-влияния.
28. Поведение комплексных соединений в растворе. Первичная и вторичная диссоциации. Ступенчатые и общие константы нестойкости.
29. Положение элементов в периодической системе и их способность к комплексообразованию.
30. Жесткие и мягкие кислоты и основания.
31. Хелатный эффект.
32. Равновесия в растворах комплексных соединений.
33. Условия, определяющие направление реакций в растворах комплексных соединений.
34. Термодинамическая устойчивость комплексов и транс-влияние.
35. Окислительно-восстановительные свойства координационных соединений.
36. Уравнение Нернста для окислительно-восстановительного электрода.
37. Условие самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции.
38. Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции.
39. Влияние природы лигандов на окислительно-восстановительные свойства.
40. Виды окислительно-восстановительных превращений координационных соединений.

41. Реакции окислительного присоединения.
42. Кислотно-основные свойства координационных соединений.
43. Акви-гидроксопревращения. Амидо-реакции.
44. Факторы, от которых зависят кислотные свойства комплекса: степень окисления комплексообразователя, заряд внутренней сферы, кислотные свойства в некоординированном состоянии, состав внутренней сферы.
45. Транс-влияние и кислотно-основные свойства. Связь между акватационными и протолитическими равновесиями.
46. Теоретические основы синтеза координационных соединений.
47. Термодинамический и кинетический факторы, определяющие направление реакций замещения.
48. Роль растворимости компонентов реакции, синтез в неводных средах. Влияние pH среды.
49. Использование окислительно-восстановительных реакций для синтеза координационных соединений.
50. Внешнесферные и внутрисферные окислительно-восстановительные реакции.
51. Окислительно-восстановительные реакции присоединения.
52. Термические превращения координационных соединений.
53. Применение координационных соединений в аналитической химии.
54. Металлокомплексный катализ, реакции гомогенного катализа с участием комплексов.
55. Бионеорганическая химия и медицина.
56. Понятие о биокоординационной химии. Биок комплексы и биокластеры.
57. Фотографическая химия, красители и пигменты.
58. Химическая технология, гидрометаллургия и др. области применения координационных соединений.

11. ОБРАЗЦЫ ТЕСТОВ

1. Координационные соединения — это:

- 1) сложные устойчивые химические образования;
- 2) вещества, состоящие из комплексообразователя и лигандов;
- 3) соединения, состоящие из внутренней и внешней сферы;
- 4) сложные устойчивые химические соединения, в которых обязательно присутствует донорно-акцепторная связь.

Выберите наиболее правильное определение.

2. Комплексообразователь – это:

- 1) ион, занимающий центральное место, являющийся акцептором электронных пар;
- 2) отрицательно-заряженный ион, являющийся донором электронных пар;
- 3) только d-элементы, доноры электронных пар;
- 4) только p-элементы, акцепторы электронных пар.

3. Лиганды – это:

- 1) молекулы, доноры электронных пар;
- 2) молекулы и ионы, доноры электронных пар;
- 3) ионы, акцепторы электронных пар;
- 4) молекулы и ионы, акцепторы электронных пар.

4. Дентатность – это:

- 1) число связей между комплексообразователем и лигандами;
- 2) число электронодонорных атомов в лиганде;
- 3) число электронодонорных атомов в комплексообразователе;
- 4) число электроноакцепторных атомов в комплексообразователе.

5. Из перечисленных лигандов выберите бидентатные:

а) CN^- ; б) OH^- ; в) CO_3^{2-} ; г) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; д) NO_2^- ; е) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$:

- 1) а, б, д;
- 2) в, г, е;

- 3) а, в, г;
- 4) б, д, е.

6. В каком качестве галогенид-ионы входят в состав комплексных соединений:

- а) лигандов; б) комплексообразователей;
- в) лигандов и комплексообразователей; г) внешней сферы

- 1) а, б;
- 2) б, г;
- 3) в, г;
- 4) а, г.

7. Чем меньше $K_{\text{нест}}$, тем комплекс более:

- 1) устойчивый;
- 2) устойчивость не определяется величиной $K_{\text{нест}}$;
- 3) неустойчивый;
- 4) растворимый.

8. Чему равна степень окисления иона-комплексообразователя в молекуле $K_2[PtCl_6]$?

- 1) +3;
- 2) +4;
- 3) +2;
- 4) +6.

9. Определите заряд внутренней сферы и координационное число комплексообразователя в комплексном соединении $K_4[Fe(OH)_2(CN)_4]$:

- 1) +4, 4;
- 2) +2, 6;
- 3) -4, 6;
- 4) -2, 4.

10. Выберите правильное название комплексному соединению $[Co(NH_3)_3(H_2O)_2(CN)]Br_2$:

- 1) дибромоцианодиакватриамминкобальта (III);
- 2) бромид цианодиакватриамминкобальта (III);

- 3) бромид цианодиакватриамминкобальта (II);
- 4) цианодиакватриамминкобальтат (III) брома.

11. В комплексном соединении $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{OH}$ заряд внутренней сферы и комплексообразователя равны:

- 1) +2, +2;
- 2) -2, +1;
- 3) +1, +2;
- 4) +2, +1.

12. Определите заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединении $\text{K}[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$:

- 1) -1, +2, 4;
- 2) -1, +3, 6;
- 3) -1, +3, 4;
- 4) +1, +4, 6.

13. Наименьшей способностью к комплексообразованию обладают:

- 1) d-элементы;
- 2) s-элементы;
- 3) p-элементы;
- 4) f-элементы.

14. Назовите комплексообразователь в гемоглобине:

- 1) Fe^0 ;
- 2) Fe^{3+} ;
- 3) Fe^{2+} ;
- 4) Mg^{2+} .

15. Какой элемент является комплексообразователем в хлорофилле?

- 1) кобальт;
- 2) железо;
- 3) магний;
- 4) марганец.

16. Какой элемент является комплексообразователем в витамине B₁₂?

- 1) кобальт;
- 2) железо;
- 3) магний;
- 4) никель.

17. Укажите тип гибридизации атомных орбиталей центрального иона в комплексном соединении [Ni(NH₃)₆]Br₂:

- 1) sp³;
- 2) sp;
- 3) dsp²;
- 4) d²sp³.

18. Укажите тип гибридизации атомных орбиталей центрального иона в комплексном соединении NH₄[Ag(CN)₂]:

- 1) sp³;
- 2) sp;
- 3) dsp²;
- 4) d²sp³.

19. Укажите тип гибридизации атомных орбиталей центрального иона в комплексном соединении K₂[PtCl₄]:

- 1) sp³;
- 2) sp;
- 3) dsp²;
- 4) d²sp³.

20. Укажите тип гибридизации атомных орбиталей центрального иона в комплексном соединении [Cd(NH₃)₄]Cl₂:

- 1) sp³;
- 2) sp;
- 3) dsp²;
- 4) d²sp³.

21. Какой комплекс наиболее прочный, если:

- 1) K_{нест} [Zn(NH₃)₄]²⁺ = 8,3·10⁻¹²;
- 2) K_{нест} [Zn(OH)₄]²⁻ = 1,99·10⁻¹⁸;

- 3) $K_{\text{нест}} [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} = 2,4 \cdot 10^{-20}$;
4) $K_{\text{нест}} [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} = 2,1 \cdot 10^{-10}$.

22. Как можно разрушить комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$:

а) добавить HNO_3 ; б) добавить NaOH ; в) добавить NaCl ; г) добавить KI :

- 1) а, г;
2) а, б;
3) б, в;
4) в, г.

23. Определите геометрию комплекса $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$:

- 1) тетраэдр;
2) октаэдр;
3) квадрат;
4) линейная.

24. Определите геометрию комплекса $\text{K}_4[\text{FeF}_6]$:

- 1) тетраэдр;
2) октаэдр;
3) квадрат;
4) линейная.

25. Определите геометрию комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$:

- 1) тетраэдр;
2) октаэдр;
3) квадрат;
4) линейная.

26. Определите геометрию комплекса $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Br}_2$:

- 1) тетраэдр;
2) октаэдр;
3) квадрат;
4) линейная.

27. Чем меньше $K_{\text{нест}}$, тем комплекс более:

- 1) устойчивый;
2) неустойчивый;
3) растворимый;
4) нерастворимый.

28. Какой комплекс не имеет первичной диссоциации:

- 1) $K_2[PtCl_6]$;
- 2) $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$;
- 3) $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$;
- 4) $NH_4[Ag(CN)_2]$.

29. Комплексоны – это:

- 1) любые лиганды;
- 2) би- и полидентатные лиганды;
- 3) любые комплексообразователи;
- 4) только полидентатные лиганды.

30. Гемоглобин – это:

- 1) сложный белок, содержащий хелатный макроцикл гем с Fe^{2+} ;
- 2) кислый белок, содержащий небелковую часть – гемм с Fe^{3+} ;
- 3) транспортная форма кислорода, содержащая атом железа в нейтральном состоянии;
- 4) резервная форма кислорода, содержащая атом железа в степени окисления +2.

31. Через атомы каких элементов, как правило, идет координация лигандов с металлами в биоконплексах?

- 1) H, N, S;
- 2) H, P, O;
- 3) O, N;
- 4) P, H, S.

32. Для цинка в бионеорганических комплексах характерно координационное число:

- 1) 2;
- 2) 4;
- 3) 4, 6;
- 4) 6.

33. Взаимное влияние лигандов во внутренней сфере комплекса связано:

- 1) с лигандом, находящимся в транс-положении по отношению к определенному лиганду;
- 2) с лигандом, находящимся в цис-положении по отношению к определенному лиганду;

3) с лигандом, находящимся в транс- и цис-положении по отношению к определенному лиганду;

4) взаимное влияние лигандов отсутствует.

34. Закономерность транс-влияния впервые установил:

- 1) Вернер;
- 2) Пейроне;
- 3) Гринберг;
- 4) Черняев.

35. Правило Пейроне устанавливает, что при действии аммиака или аминов на тетрахлороплатинат (II) калия образуется:

- 1) трихлороамминплатинат (II) калия;
- 2) транс-дихлородиамминплатина;
- 3) цис-дихлородиамминплатина;
- 4) в равной степени цис- и транс-дихлородиамминплатина.

36. Из правила Пейроне следует, что хлорид-ион обладает:

- 1) меньшим транс-влиянием, чем аммиак;
- 2) большим транс-влиянием, чем аммиак;
- 3) таким же транс-влиянием, как и аммиак;
- 4) невозможно установить транс-влияние этих лигандов.

37. Правило Иергенсена устанавливает, что при действии HCl на хлорид тетраамминплатины (II) образуется:

- 1) хлоротриамминплатинат (II)-ион;
- 2) транс-дихлородиамминплатина;
- 3) цис-дихлородиамминплатина;
- 4) в равной степени цис- и транс-дихлородиамминплатина.

38. Тиомочевинная реакция Курнакова для $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ используется:

- 1) для выяснения состава комплекса;
- 2) для выяснения природы химической связи в комплексе;
- 3) для выяснения геометрической конфигурации комплексов;
- 4) для определения константы нестойкости комплексов.

39. При взаимодействии цис-[Pt(NH₃)₂Cl₂] с тиомочевинной (Thio) образуется:

- 1) [Pt(Thio)₄]²⁺;
- 2) цис-[Pt(Thio)₂(NH₃)₂];
- 3) транс-[Pt(Thio)₂(NH₃)₂];
- 4) транс-[Pt(Thio)₂Cl₂].

40. При взаимодействии транс-[Pt(NH₃)₂Cl₂] с тиомочевинной (Thio) образуется:

- 1) [Pt(Thio)₄]²⁺;
- 2) цис-[Pt(Thio)₂(NH₃)₂];
- 3) транс-[Pt(Thio)₂(NH₃)₂];
- 4) транс-[Pt(Thio)₂Cl₂].

41. Транс-влияние – это эффект:

- 1) равновесный;
- 2) неравновесный;
- 3) кинетический;
- 4) термодинамический.

42. Первичная диссоциация для координационных соединений невозможна:

- 1) для комплексов-неэлектролитов;
- 2) для комплексов-электролитов;
- 3) для комплексов с лигандами, являющимися нейтральными молекулами;
- 4) для комплексов только с π-дативной связью.

43. В процессе первичной диссоциации растворимые в воде комплексы ведут себя как:

- 1) слабые электролиты;
- 2) сильные электролиты;
- 3) неэлектролиты;
- 4) электролиты и неэлектролиты.

44. Вторичная диссоциация координационных соединений в растворах – это:

- 1) распад координационных соединений на лиганды и ион комплексобразователя;

- 2) распад координационных соединений на ион комплексообразователя и ионы, находящиеся во внешней сфере;
- 3) распад координационных соединений на комплексный ион и ионы, находящиеся во внешней сфере;
- 4) возможна только у КС-неэлектролитов.

45. В процессе вторичной диссоциации:

- 1) диссоциация комплекса протекает по типу сильных электролитов;
- 2) диссоциация комплекса невозможна;
- 3) диссоциация комплекса протекает ступенчато с установлением равновесия;
- 4) диссоциация комплекса протекает без участия молекул растворителя.

46. Термодинамические константы нестойкости КС выражаются:

- 1) через исходные концентрации составных частей раствора;
- 2) через равновесные концентрации составных частей раствора;
- 3) через равновесные активности составных частей раствора;
- 4) через парциальные давления составных частей раствора.

47. Концентрационные константы нестойкости КС выражаются:

- 1) через исходные концентрации составных частей раствора;
- 2) через равновесные концентрации составных частей раствора;
- 3) через равновесные активности составных частей раствора;
- 4) через парциальные давления составных частей раствора.

48. Термодинамические константы нестойкости К рассчитывают по уравнению:

- 1) $\Delta G^0 = RT \cdot \ln K$;
- 2) $\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K$;
- 3) $\Delta H^0 = -RT \cdot \ln K$;
- 4) $\Delta G^0 = -T \cdot \ln K$.

49. Изменение энтропии реакции вторичной диссоциации комплекса можно рассчитать по уравнению:

- 1) $\Delta G^0 = \Delta H^0 - RT \cdot \ln K$;
- 2) $\Delta G^0 = \Delta H^0 - RT \cdot \Delta S$;

$$3) \Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S;$$

$$4) \Delta H^0 = \Delta G^0 - T \cdot \Delta S.$$

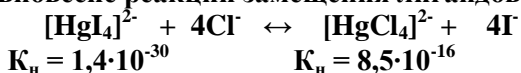
50. Хелатный эффект был открыт:

- 1) Вернером;
- 2) Черняевым;
- 3) Чугаевым;
- 4) Пирсоном.

51. Правило циклов Чугаева устанавливает, что:

- 1) хелатные соединения являются менее прочными по сравнению с комплексами, не содержащими циклов;
- 2) хелатные соединения являются более прочными по сравнению с комплексами, не содержащими циклов;
- 3) комплексы, содержащие полидентатные лиганды, не обладают высокой устойчивостью в растворах;
- 4) комплексы, содержащие монодентатные лиганды более устойчивы в растворах по сравнению с комплексами с полидентатными лигандами.

52. Равновесие реакции замещения лигандов:



смещается в направлении:

- 1) влево;
- 2) вправо;
- 3) не смещается.

53. Концепцию жестких и мягких кислот и оснований предложил:

- 1) Льюис;
- 2) Бренстед и Лоури;
- 3) Аррениус;
- 4) Пирсон.

54. Жесткие кислоты по Пирсону – это:

- 1) ионы металлов, имеющие малые размеры, высокий положительный заряд и низкую способность к деформации внешних электронных оболочек;
- 2) ионы металлов, имеющие сравнительно большие размеры, высокий положительный заряд и высокую способность к деформации внешних электронных оболочек;

3) ионы металлов, имеющие малые размеры, низкий положительный заряд и высокую способность к деформации внешних электронных оболочек;

4) ионы металлов, имеющие сравнительно большие размеры, низкий положительный заряд и высокую способность к деформации внешних электронных оболочек.

55. Мягкие кислоты по Пирсону – это:

1) ионы металлов, имеющие малые размеры, высокий положительный заряд и низкую способность к деформации внешних электронных оболочек;

2) ионы металлов, имеющие сравнительно большие размеры, высокий положительный заряд и высокую способность к деформации внешних электронных оболочек;

3) ионы металлов, имеющие малые размеры, низкий положительный заряд и высокую способность к деформации внешних электронных оболочек;

4) ионы металлов, имеющие сравнительно большие размеры, низкий положительный заряд и высокую способность к деформации внешних электронных оболочек.

56. Типичными жесткими кислотами по Пирсону являются:

1) Na^+ , Ag^+ , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Rh^{3+} ;

2) Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} ;

3) Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Tl^+ , Hg^+ , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} ;

4) Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Bi^{3+} , Rh^{3+} .

57. Типичными мягкими кислотами по Пирсону являются:

1) Na^+ , Ag^+ , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Rh^{3+} ;

2) Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} ;

3) Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Tl^+ , Hg^+ , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} ;

4) Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Bi^{3+} , Rh^{3+} .

58. Жесткие основания по Пирсону – это:

1) лиганды, содержащие донорные атомы, внешние электронные оболочки которых легко деформируются;

2) лиганды, донорные атомы которых обладают низкой электроотрицательностью;

3) лиганды, содержащие донорные атомы элементов фтора, кислорода и азота;

4) лиганды, образующие π -дативные связи с комплексообразователем.

59. Согласно правилу Пирсона:

1) жесткие кислоты предпочитают образуют комплексы с мягкими основаниями;

2) жесткие кислоты предпочитают образуют комплексы с жесткими основаниями;

3) мягкие кислоты предпочитают образуют комплексы с жесткими основаниями;

4) жесткие кислоты предпочитают образуют комплексы с мягкими и жесткими основаниями.

60. Исходя из концепции Пирсона мягкие кислоты координируют ион SCN^- :

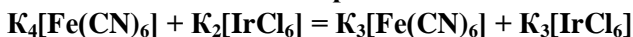
1) через атом углерода;

2) через атом серы;

3) через атом азота;

4) через атом и серы и азота.

61. Вид окислительно-восстановительного превращения координационного соединения в реакции:



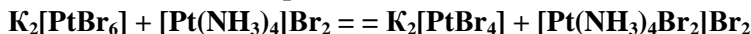
1) окислительное присоединение;

2) внутрисферное окислительно-восстановительное взаимодействие;

3) окислительно-восстановительное взаимодействие между комплексами разных металлов;

4) окислительно-восстановительное взаимодействие между ионами внешней сферы.

62. Восстановителем в реакции



является:

1) $\text{K}_2[\text{PtBr}_6]$;

2) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Br}_2$;

3) $\text{K}_2[\text{PtBr}_4]$.

63. Электрическая работа окислительно-восстановительного процесса при постоянных температуре и давлении равна:

- 1) $\Delta H^0 = -n \cdot F \cdot E^{0+}$;
- 2) $\Delta H^0 = -n \cdot F \cdot E^{0}_{\text{эдс}}$;
- 3) $\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot E^{0}_{\text{эдс}}$;
- 4) $\Delta G^0 = n \cdot F \cdot E^{0}_{\text{эдс}}$.

64. Зависимость потенциала электрода от концентрации или активности ионов в растворе определяется уравнением:

- 1) Фарадея;
- 2) Вант-Гоффа;
- 3) Гиббса;
- 4) Нернста.

65. Окислительно-восстановительный потенциал возникает:

- 1) на границе соприкосновения инертного металла, погруженного в раствор, содержащий окисленную и восстановленную формы одного вещества;
- 2) на границе соприкосновения двух металлов в результате перехода свободных электронов из одного металла в другой;
- 3) на границе раздела металл – раствор, содержащий катионы этого металла;
- 4) на границе соприкосновения двух растворов одного электролита с разной концентрацией.

66. Электродвижущая сила $E_{\text{эдс}}$ в ОВР – это:

- 1) разность электрических потенциалов;
- 2) предельная разность потенциалов, возникающая на границе раздела фаз в разомкнутой цепи элемента;
- 3) предельная разность потенциалов, возникающая на границе раздела металл – раствор, содержащий катионы этого металла;
- 4) максимальная работа, получаемая в гальваническом элементе.

67. Хлорид гексаамминкобальта (III) образуется при взаимодействии:

- 1) оксида кобальта (III) с сульфатом аммония;
- 2) нитрата кобальта (II) с избытком аммиака;

- 3) хлорида кобальта (III) с избытком аммиака;
- 4) хлорида кобальта (II) с избытком аммиака.

68. Гексагидроксоалюминат (III) калия можно разрушить, добавив в раствор:

- 1) избыток щелочи;
- 2) избыток кислоты;
- 3) карбонат натрия;
- 4) хлорид натрия.

69. Продуктом реакции $\text{FeCl}_3 + \text{KCN}_{(\text{избыток})} \rightarrow$ является:

- 1) $\text{Fe}(\text{CN})_2$;
- 2) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
- 3) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
- 4) HCN .

70. Палладий растворяется в «царской водке» с образованием комплекса $\text{H}_2[\text{PdCl}_6]$, который при упаривании раствора превращается:

- 1) в PdCl_2 ;
- 2) в PdCl_4 ;
- 3) в $\text{H}[\text{PdCl}_4]$;
- 4) в $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$.

12. ОТВЕТЫ НА ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1 – 4	15 – 3	29 – 4	43 – 2	57 – 3
2 – 1	16 – 1	30 – 1	44 – 1	58 – 3
3 – 2	17 – 4	31 – 3	45 – 3	59 – 2
4 – 2	18 – 2	32 – 2	46 – 3	60 – 2
5 – 2	19 – 3	33 – 1	47 – 2	61 – 3
6 – 4	20 – 1	34 – 4	48 – 2	62 – 2
7 – 1	21 – 3	35 – 3	49 – 3	63 – 3
8 – 2	22 – 1	36 – 2	50 – 3	64 – 4
9 – 3	23 – 3	37 – 2	51 – 2	65 – 1
10 – 2	24 – 2	38 – 3	52 – 1	66 – 2
11 – 3	25 – 4	39 – 1	53 – 4	67 – 3
12 – 2	26 – 3	40 – 3	54 – 1	68 – 2
13 – 2	27 – 1	41 – 3	55 – 4	69 – 3
14 – 3	28 – 3	42 – 1	56 – 2	70 – 4

13. ЛИТЕРАТУРА

Основная литература

1. *Киселев, Ю. М.* Химия координационных соединений. Учебник и задачник для бакалавриата и магистратуры. – М. : Юрайт, 2014. – 657 с.
2. *Киселев, Ю. М., Добрынина Н.А.* Химия координационных соединений. – М. : Академия, 2007. – 352 с.
3. Координационная химия / В. В. Скопенко и др. – М. : ИКЦ «Академкнига», 2007. – 487 с.
4. *Костромина, Н. А.* Химия координационных соединений / Н. А. Костромина, В. Н. Кумок, Н. А. Скорик. – М. : Высш. шк., 1990. – 432 с.
5. *Кукушкин, Ю. Н.* Реакционная способность координационных соединений. – Л. : Химия, 1987. – 287 с.
6. *Кукушкин, Ю. Н.* Химия координационных соединений. – М. : Высш. шк., 1985. – 455 с.
7. Неорганическая химия. В 3 т. Учебник для вузов. Т. 3: Химия переходных элементов / ред. Ю. Д. Третьяков. – М. : Академия, 2001. – 400 с.

Дополнительная литература

1. *Берсукер, И. Б.* Электронное строение и свойства координационных соединений. – Л. : Химия, 1986. – 288 с.
2. Биологические аспекты координационной химии / К. Б. Яцимирский и др. ; под общ. ред. К. Б. Яцимирского. – Киев : Наук. думка, 1979. – 266 с.
3. *Гринберг, А. А.* Введение в химию комплексных соединений. – Л. : Химия, 1966. – 632 с.
4. *Инцеди, Я.* Применение комплексов в аналитической химии. – М. : Мир, 1979. – 376 с.
5. Координационная химия редкоземельных элементов / под ред. В. И. Спицына. – М. : Изд-во МГУ, 1979. – 252 с.

6. Кукушкин, В. Ю., Кукушкин, Ю. Н. Теория и практика синтеза координационных соединений. – Л. : Наука, 1990. – 259 с.
7. Чистяков, Ю. В. Основы бионеорганической химии. – М. : Химия, КолосС, 2007. – 539 с.
8. Янсон, Э. Ю. Комплексные соединения. – М. : Высш. шк., 1968. – 175 с.

Интерактивные ссылки на литературу по химии

1. <http://chemistry-chemists.com/Uchebniki/Chemistry-books-Laboratory.html>.
2. <http://www.chemistry-chemists.com/Uchebniki.html> – учебники, практикумы и справочники по химии.
3. <http://chemport.ru/> – различные учебно-методические материалы по химии.
4. <http://ximicat.com/> – образовательный сайт.
5. <http://www.nehudlit.ru/books/subcat281.html> – учебники, практикумы и справочники по химии.
6. <http://www.Himhelp.ru>.
7. <http://www.rsl.ru> – Российская государственная библиотека.
8. <http://www.lib.msu.ru> – Научная библиотека МГУ им. М. В. Ломоносова.
9. www.chemlib.ru, www.chemist.ru, www.chemnet.ru – электронные химические библиотеки.
10. <http://dist-edu.nosu.ru> – сайт дистанционного обучения СОГУ/.
11. <http://files.rushim.ru/books/komplexs/v...j1966.djvu>.
12. [http://rushim.ru/books/komplexs/coordin... istry.djvu](http://rushim.ru/books/komplexs/coordin...istry.djvu).
13. http://eknigi.org/nauka_i_ucheba/87355-ximiya-koordinacionnyx-soedinenij.html.