

ТЕМА: ЯКІСНІ РЕАКЦІЇ КАТІОНІВ VI АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Реакції комплексоутворення. Класифікація комплексних сполук Дентатність.
2. Внутрішньокмплесні сполуки (хелати).
3. Поняття про метало-лігандний гомеостаз. Порушення гомеостазу.
4. Комплексоны, їх застосування як антидотів при отруєнні важкими металами (хелатотерапія) та як антиоксидантів при зберіганні лікарських препаратів.
5. Загальна характеристика катіонів VI аналітичної групи. Груповий реагент на катіони VI аналітичної групи.

Тези теми

1. Реакції комплексоутворення. Класифікація комплексних сполук Дентатність.

Комплексні сполуки – речовини, у вузлах кристалічної решітки яких знаходяться складні частинки (комплексні йони або молекули), побудовані за рахунок координації одним атомом звичайних молекул та йонів; ці частинки існують і при переході речовини в розчинений або розплавлений стан.

За А. Вернером кожна сполука містить комплексний йон, який складається з центрального атома — *комплексоутворювача*, та розміщених навколо нього *лігандів*.

Необхідною вимогою до лігандів є наявність у їх складі хоча б одного атома з однією або декількома неподіленими електронними парами. Розрізняють моно-, бі- та полідентатні ліганди.

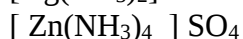
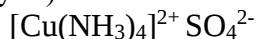
Монодентатними називають ліганди, які займають у внутрішній сфері комплексу одне координаційне місце. Такі ліганди утворюють один хімічний зв'язок з комплексоутворювачем. До монодентатних лігандів належать одноатомні йони S^{2-} , F^{-} , Cl^{-} , Br^{-} , I^{-} , складні йони OH^{-} , CN^{-} , NO_2^{-} , $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} та нейтральні молекули H_2O , NH_3 , CH_3NH_2 , C_6H_6 , CH_5N .

Прикладами бідентатних лігандів є аніони щавлевої, карбонатної, сульфатної кислот: $C_2O_4^{2-}$, CO_3^{2-} , SO_4^{2-} . Слід зазначити, що SO_4^{2-} -йон проявляє властивості моно- та бідентатного ліганда.

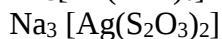
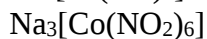
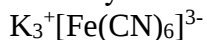
Класифікація комплексних сполук

I. Класифікація комплексних сполук за зарядом внутрішньої сфери

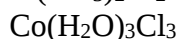
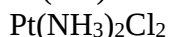
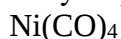
1. Сполуки з комплексним катіоном (роль лігандів відіграють нейтральні молекули):



2. Сполуки з комплексним аніоном (лігандами є кислотні залишки):



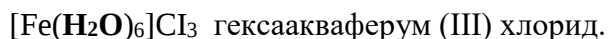
3. *Електронейтральні комплекси* (в яких абсолютна величина заряду комплексоутворювача і лігандів однакова):



II. Класифікація комплексних сполук за природою лігандів:

1) комплексні сполуки, лігандами яких є молекули (води, амоніаку, карбон (II) оксиду):

- аквакомплекси



- аміакати



- карбоніли

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ пентакарбоніл феруму

2) сполуки, лігандами яких є гідроксид-йони, - гідроксокомплекси:

$\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ натрій гексагідроксоалюмінат (III)

$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ калій гексагідроксохромат (III)

3) сполуки, лігандами яких є кислотні залишки:

ціанідні - $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$

галогеніди – $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ $\text{Na}_4[\text{NiF}_6]$

тіоціанати (роданіди) – $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SNC})_4]$

тіосульфати – $\text{K}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$

4) сполуки, що містять ліганди різних класів, - змішані комплекси:

$\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_2]$

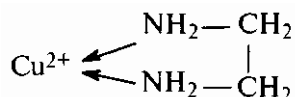
Для назви комплексних сполук застосовують номенклатуру створену

Міжнародним союзом по чистій (теоретичній) та прикладній хімії — IUPAC.

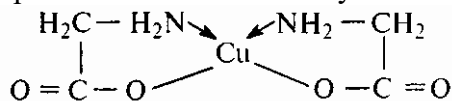
Аніонним лігандам дають закінчення **-о**, нейтральні ліганди називають як відповідні молекули, за винятком H_2O — *аква*, NH_3 — *амін*, CO — *карбоніл*, NO — *нітрозил*.

2. Внутрішньокмплесні сполуки (хелати).

Циклічні або **хелатні (кешнеподібні)** комплекси містять бі- та полідентатні ліганди, які утворюють з центральним атомом декілька зв'язків. Конфігурація такого комплексного іона нагадує кешню рака, тому їх називають кешнеподібними:



Внутрішньокмплесні сполуки відносять до хелатних, у них центральний атом входить до складу циклу, але у внутрішньокмплесних сполуках кмплесуотворювач зв'язаний з лігандами ковалентними зв'язками як за донорноакцепторним, так і за обмінним механізмом. Кмплесні сполуки такого типу характерні для амінокарбонових кислот. Так, амінооцтова кислота $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ (гліцин) утворює з катіонами Cu^{2+} , Pt^{2+} внутрішньокмплесні сполуки:



До внутрішньокмплесних сполук відносять гемоглобін і хлорофіл.

Внутрішньокмплесні сполуки або хелати (від грец. «хела» - кешня) – це стійкі комплекси металів з полідентантними лігандами, в яких центральний атом є компонентом циклічної структури.

Хелати містять центральний йон (кмплесуотворювач) та скоординовані навколо нього ліганди. Внутрішня сфера хелату складається з циклічного угруповання, до якого входить кмплесуотворювач. У таких комплексах кмплесуотворювач утворює замкнений цикл разом з лігандами за рахунок зв'язків, позначених стрілками:

3. Поняття про метало-лігандний гомеостаз. Порушення гомеостазу.

Кмплесні сполуки відіграють велику роль у життєдіяльності організмів; наприклад такі як, гемоглобін, хлорофіл є кмплесними сполуками. Так, хлорофіл - це кмплесне з'єднання магнію з порфіритами, гемоглобін містить кмплес заліза (II) з порфіриновими циклами. Численні мінерали, як правило, представляють собою координаційні сполуки металів.

Значна кількість лікарських препаратів містить комплекси металів як фармакологічно активних речовин, наприклад інсулін (кмплес цинку), вітамін B_{12} (кмплес кобальту), платінол (кмплес платини) і т.д.

Постійний обмін речовин з навколишнім середовищем дає можливість організму підтримувати на певному рівні концентрації речовин, що беруть участь у рівноважних процесах кмплесуотворення, забезпечуючи стан так званого *металолігандного гомеостазу*.

Порушення металолігандного гомеостазу можливе з різних причин, а саме:

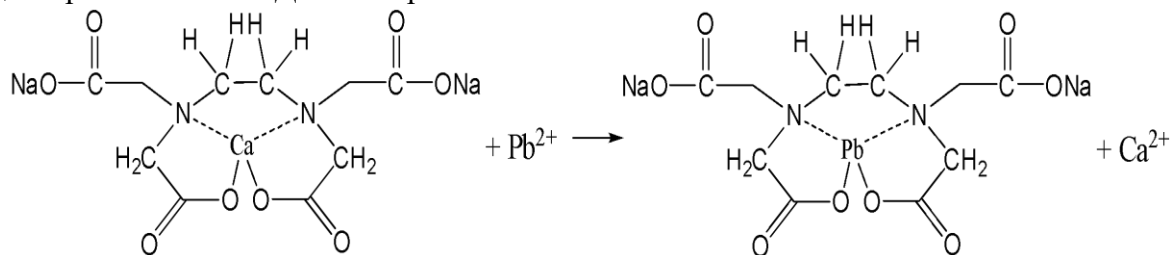
- дефіциту або надлишку біоелементів;
- надходження катіонів токсичних металів;
- надходження або утворення сторонніх лігандів;
- надходження ксенобіотиків

Отже, надлишок або нестача в організмі необхідних металів, потрапляння в організм важких металів та їх сполук, отруйних лігандів, ксенобіотиків, вірусів, порушують стан металолігандного гомеостазу, що призводить до виникнення патологічних процесів в організмі людини.

4. Комплекси, їх застосування як антидотів при отруєнні важкими металами (хелатотерапія) та як антиоксидантів при зберіганні лікарських препаратів.

Комплекси – це полідентатні ліганди, до яких належать поліамінокарбонові кислоти. Важливими комплексами є нітрилацетатна кислота (НТА) та етилендіамінтетраоцтова кислота (ЕДТА). Вони застосовуються в медицині як антидоти при отруєнні важкими металами (хелатотерапія). Комплекси зв'язуються з йонами токсичних металів і виводяться через нирки із організму.

Так, кальцієва динатрієва етилендіамінтетраацетат (CaNa_2EDTA) є найбільш часто застосованою хелатуючою речовиною, наприклад при отруєнні свинцем. Спочатку застосовували динатрієву ЕДТА (Na_2EDTA), яка при введенні *in vivo* призводила до надмірної втрати сечі кальцію, що призводить до гіпокальціємії та тетанії. Комплекс PbEDTA має високу постійну стабільність, тому хелати CaNa_2EDTA виводять з організму рідини разом з PbNa_2EDTA і зберігаючи Ca^{2+} .



Використання комплексних сполук

В організмі людини міститься лише три проценти металів від загальної її маси, але вони повністю забезпечують його життєдіяльність. Іони лужних і лужноземельних металів — калію, натрію, кальцію, магнію у розчині (крові, лімфі, тканинних рідинах) знаходяться у вигляді акваіонів і забезпечують передачу нервових імпульсів.

Комплексні сполуки металів побічних підгруп з органічними лігандами приймають участь в окиснювально-відновних процесах організму як каталізатори. Серед перехідних металів вміст заліза в організмі людини найбільший. Залежно від природи лігандів, залізо утворює комплексні сполуки у ступені окиснення +2 (міоглобін, гемоглобін) та +3 (каталаза, оксидаза).

5. Загальна характеристика катіонів VI аналітичної групи. Груповий реагент на катіони VI аналітичної групи.

Катіони шостої аналітичної групи

(Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+})

Важливі реакції виявлення

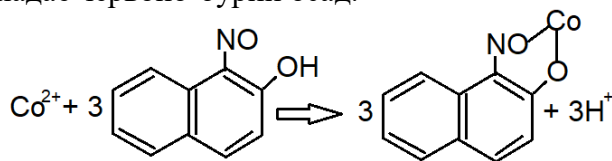
Реакції йонів Co^{2+}

α -Нітрозо- β -нафтол (реагент Льюїса) (фармакопейна).

Реагент Льюїса окиснює кобальт (II) в кобальт(III) і з ним утворює червоно-бурий осад внутрішньокмплесної солі $[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NOOH}]_3\text{Co}$. Осад не розчиняється у мінеральних кислотах. Такі самі реакції у присутності реактиву Льюїса відбуваються з йонами Fe^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , але осад цих йонів розчиняється в мінеральних кислотах.

До 3 крапель досліджуваного розчину додають 3 краплі 6 Н. розчину хлоридної кислоти, суміш нагрівають до кипіння, додають 3 краплі свіжоприготовленого

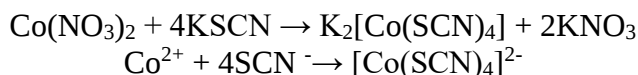
насиченого розчину α -нітрозо- β -нафтолу в 50%-ній ацетатній кислоті і знову нагрівають. У присутності іонів Кобальту, залежно від концентрації, розчин забарвлюється у червоний колір або випадає червоно-бурий осад.



Чутливість реакції складає 0,05 мкг.

NH_4SCN або KSCN – амонію або калію тіоціанат.

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі кобальту, додають стільки ж насиченого розчину NH_4SCN або KSCN , 1-2 кристалики натрій фториду, суміш амілового спирту й етеру (1:1) об'ємом 0,5 мл, а тоді збовтують. У присутності кобальту неводний шар після відстоювання забарвлюється в синій колір.

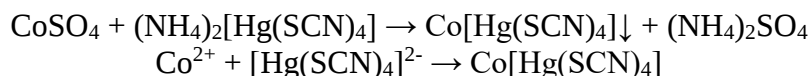


Чутливість реакції складає 0,5 мкг.

Визначенню заважають катіони Cu^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} . Проте, якщо визначення Co^{2+} з NH_4SCN проводити на фільтрувальному папері, то їх можна визначити і в присутності інших катіонів. Для цього на папір наносять краплю розчину тіоціаната, краплю досліджуваного розчину, папір витримують в парах аміаку і підсушують над полум'ям спиртівки. В присутності Co^{2+} периферійна частина плями набуває синього забарвлення.

$(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ – диамонію тетра(тіоціанато)меркурят (II).

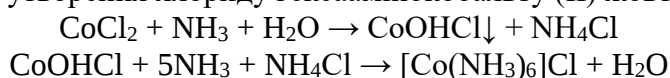
У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі кобальту, додають 1 краплю розчину ZnSO_4 і 2-3 краплі розчину $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$. Спостерігають утворення синього осаду:



Визначенню заважають катіони Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} .

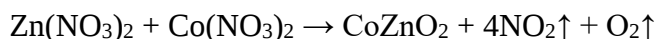
Розчин амоніаку (NH_4OH).

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі кобальту, додають стільки ж розчину NH_4OH . Спостерігаємо випадання синього осаду CoOHCl , який розчиняється в надлишку реагенту з утворення хлориду гексаамінокобальту (II) жовтого кольору:



Солі цинку.

Після спалювання клаптика фільтрувального паперу змоченого розчином солі цинку та нітрата кобальту одержуємо золу забарвлену в зелений колір цинкатом кобальта («зелень Рінмана»):

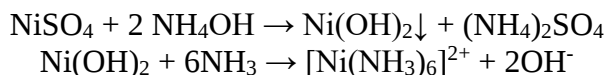


Чутливість реакції складає 0,6 мкг.

Реакції іонів Ni^{2+}

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – розчин амоніаку.

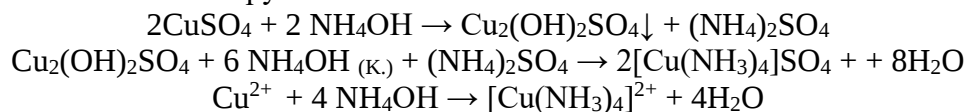
У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі нікелю, додають 3-4 краплі розчину NH_4OH . Спостерігають за випаданням зеленого осаду $\text{Ni}(\text{OH})_2$, який поступово розчиняється в надлишку розчину амоніаку з утворенням гексаамінінікеля (II) синього кольору:



Реакції іонів Cu^{2+}

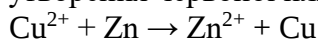
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – розчин амоніаку (фармакопейна).

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі купруму, додають 3-4 краплі розчину NH_4OH . Спостерігають за випаданням голубувато-зеленого осаду, який поступово розчиняється в надлишку розчину амоніаку з утворенням купруму аміакату інтенсивного синього кольору:



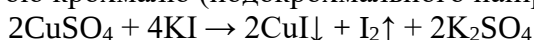
Відновлення йонів Cu^{2+} до вільного металу (фармакопейна).

На металеву (алюмінієву або цинкову) пластинку наносять декілька крапель сульфатної або хлоридної кислоти, додають досліджуваний розчин солі купруму. В місці нанесення розчину спостерігають утворення червоної плями металічної міді:



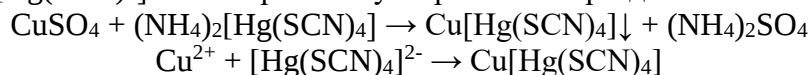
KI – калію йодид.

У пробірку поміщають 1-2 краплини розчину солі купруму, додають 3-4 краплі розчину KI. Спостерігають утворення осаду CuI та виділення вільного йоду, який ідентифікують за допомогою крохмалю (йодокрохмального папірця):



$(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ – амонію тетратіоціанатомеркуріат (II).

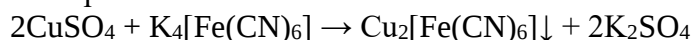
У пробірку поміщають 4-5 краплини розчину солі купруму, додають 2-3 краплі розчину $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$. Спостерігають утворення «смарагдово-зеленого» осаду:



Реакції заважають йони Fe^{3+} , Ni^{2+} .

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – калію гексаціаноферат (II).

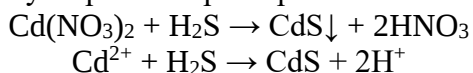
Калію гексаціаноферат (II) при взаємодії з солями купруму утворює червоно-бурий осад, який нерозчинний в розбавлених кислотах:



Реакції йонів Cd^{2+}

Na_2S – натрію сульфід.

У пробірку поміщають 1-2 краплини розчину солі кадмію, додають 3-4 краплі розчину Na_2S . Спостерігають утворення характерного жовтого осаду кадмію сульфід:

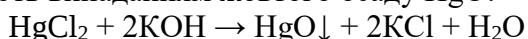


Реакції заважають йони Hg, Bi, Cu та інші.

Реакції йонів Hg^{2+}

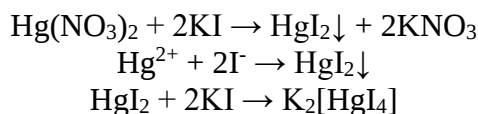
Гідрооксиди лужних металів(KOH , NaOH) (фармакопейна).

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі ртуті, додають 3-4 краплі розчину лугу. Спостерігають випадання жовтого осаду HgO :



KI – калію йодид (фармакопейна).

На смужку фільтрувального паперу наносять 1 краплю розчину солі ртуті (II), 1 краплю розчину KI. Спостерігають утворення плями червоно-оранжевого кольору. Осад HgI_2 легко розчиняється в надлишку KI з утворенням безбарвного калію тетраіодомеркурату(II):



Натрію сульфід (Na_2S) (фармакопейна).

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі ртуті, додають 3-4 краплі розчину $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Спостерігають випадання білого осаду, який поступово чорніє:



NH_4OH – розчин амоніаку.

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі ртуті(ІІ), додають 3-4 краплі розчину NH_4OH . Спостерігають випадання білого осаду, який поступово розчиняється в надлишку розчину амоніаку з утворенням комплексної сполуки безбарвного кольору:



SnCl_2 – стануму (ІІ) хлорид.

У пробірку поміщають 1-2 краплини розчину хлоридної солі ртуті(ІІ), додають 3-4 краплі розчину SnCl_2 (можна всипати суху сіль). Спостерігають утворення білого осаду ртуті(І) хлориду чи виділення чорного осаду металічної ртуті:

