

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Институт химии

Авторы-составители

Кожина Л.Ф., Косырева И.В., Крылатова Я.Г.

**КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**Часть III. Свойства комплексных соединений**

Учебно-методическое пособие для студентов направления подготовки

«Педагогическое образование» профиль «Химия»

Саратов, 2018

Кожина Л.Ф., Косырева И.В., Крылатова Я.Г. Комплексные соединения в неорганической химии. Часть III. Учебно-методическое пособие для студентов направления подготовки «Педагогическое образование», профиль «Химия». Электронный ресурс. Саратов - 2018. - 51 с.

Комплект учебно-методических пособий составлен преподавателями Института химии, которые в течение ряда лет реализуют изучение комплексных соединений в различных смежных дисциплинах. Предназначен для студентов Института химии СГУ направления подготовки «Педагогическое образование», профиль «Химия» и необходим в 3 семестре 2 курса при изучении дисциплины «Общая и неорганическая химия», раздел «Металлы и их соединения».

Комплект учебно-методических пособий состоит из 4 частей:

1 - «Основные понятия химии комплексных соединений»

II - «Строение комплексных соединений»

III - «Свойства комплексных соединений»

IV - «Решебник» с подробным и доступным для студентов описанием хода решения заданий на основе изученного материала.

В части III рассмотрены свойства комплексных соединений: равновесия в растворах; реакции ионного обмена; реакции конкурирующего комплексообразования; реакции образования и разрушения комплексных соединений; окислительно-восстановительные реакции с участием комплексных соединений. Приведены задания для самостоятельной работы студента. Имеется перечень знаний и умений, которыми должны овладеть студенты при изучении предлагаемого материала.

Комплект учебно-методических пособий может быть полезным для студентов других направлений подготовки, а также при освоении смежных дисциплин в качестве дополнительной литературы.

Рекомендуют

кафедра общей и неорганической химии

кафедра аналитической химии и химической экологии

кафедра органической и биоорганической химии

Института химии СГУ

НМС Института химии СГУ

Рецензент

доцент кафедры общей и неорганической химии, к.х.н. Акмаева Т.А.

### **ЧАСТЬ III**

### **СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

## СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                      | стр. |
|--------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Введение.....                                                                        | 5    |
| 1.1. Процессы диссоциации в растворах комплексных соединений....                     | 6    |
| 1.2. Реакции с участием комплексных соединений .....                                 | 15   |
| Задания для самостоятельной работы.....                                              | 35   |
| 1.3 Окислительно-восстановительные реакции с участием<br>комплексных соединений..... | 39   |
| Задания для самостоятельной работы.....                                              | 47   |
| Список литературы.....                                                               | 50   |

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

## Введение

Изучение раздела «Металлы и их соединения», как составляющей части дисциплины «Общая и неорганическая химия» для студентов Института химии СГУ направления подготовки «Педагогическое образование» профиль «Химия», реализуется в 3 семестре 2 курса обучения. Как известно, к образованию комплексных соединений способны многие металлы и их ионы. Изучая раздел дисциплины «Общая и неорганическая химия», невозможно обойтись без знаний химии комплексных соединений.

В широком смысле слова почти все соединения металлов можно считать комплексными соединениями. Основателем координационной теории комплексных соединений является швейцарский химик Альфред Вернер (1866 - 1919); за работы в этой области в 1913 году ему была присуждена Нобелевская премия по химии.

Комплексные соединения чрезвычайно широко распространены в живой и неживой природе, применяются в промышленности, сельском хозяйстве, науке, медицине, химической экспертизе. Многочисленные минералы, как правило, представляют собой координационные соединения металлов. Значительное число лекарственных препаратов содержит комплексы металлов в качестве фармакологически активных веществ, например инсулин (комплекс цинка), витамин B<sub>12</sub> (комплекс кобальта), платинол (комплекс платины) и т.д.

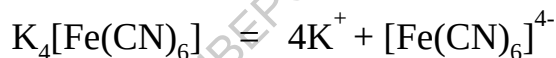
При освоении материала «Металлы и их соединения» студентам необходимы знания об основных понятиях химии комплексных соединений, о теориях строения комплексных соединений, а также о химических свойствах комплексных соединений, при этом особое внимание следует обратить на равновесия, существующие в водных растворах и их количественные характеристики.

В части III более подробно рассмотрены химические свойства комплексных соединений.

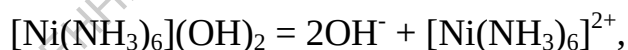
## 1.1. Процессы диссоциации в растворах комплексных соединений

Важным свойством комплексных соединений является способность растворяться в воде. При растворении твердого (кристаллического) соединения в воде его кристаллическая решетка разрушается, координационная сфера и внешнесферные ионы гидратируются (взаимодействуют с молекулами воды). Комплексные соединения можно условно разделить на две большие группы: электролиты и неэлектролиты. К неэлектролитам относятся внутрикомплексные соединения (хелаты), карбонилы металлов, неорганические координационные соединения без внешней сферы.

Комплексные соединения, имеющие ионную внешнюю сферу, в водном растворе подвергаются диссоциации на комплексный ион и ионы внешней сферы. В растворах они ведут себя как *сильные электролиты*, диссоциация протекает моментально и практически полностью, например:

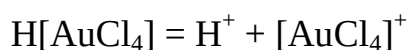


Если во внешней сфере комплексного соединения находятся гидроксид-ионы, то это соединение *сильное основание*:

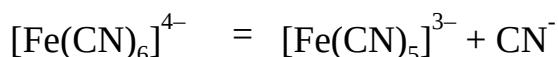


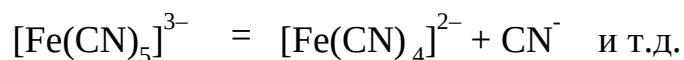
так как энергия связи между комплексным катионом и гидроксид-ионом внешней сферы уменьшается по сравнению с исходным гидроксидом металла, и основные свойства комплекса увеличиваются.

Комплексные соединения с внешнесферными катионами водорода в водном растворе являются *сильными кислотами*:

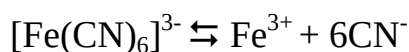


Образующиеся при растворении комплексных солей комплексные ионы, подвергаются ступенчатой диссоциации, как *слабые электролиты*, лиганды удаляются из внутренней сферы постепенно, один за другим, например:





Вторичная диссоциация в растворах сопровождается отрывом лигандов от комплексной частицы. Данный процесс является обратимым,

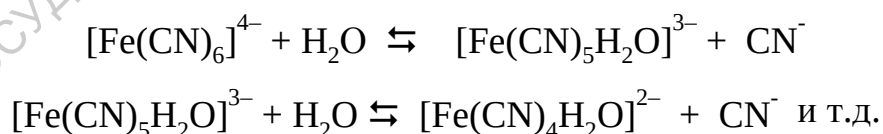


и к нему применим закон действующих масс.

Диссоциация комплексного иона – равновесный процесс и может быть охарактеризован константой равновесия  $K_{\text{равн}}$ , которая получила название **константы нестойкости** комплексного соединения ( $K_{\text{нест}}$ ). Каждой ступени диссоциации соответствует константа диссоциации, которую в данном случае называют константой нестойкости. Произведение ступенчатых констант нестойкости является общей константой нестойкости. Суммарная константа равновесия данного процесса может быть представлена константой устойчивости ( $K_{\text{уст}}$ ) или константой нестойкости ( $K_{\text{нест}}$ ) комплексного соединения, причем  $K_{\text{уст}} = 1/K_{\text{нест}}$ :

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}} = 1 \cdot 10^{-44}$$

Однако подобная запись уравнений диссоциации комплексных ионов в водных растворах является условной, происходит реакция замещения частицы лиганда на молекулы растворителя – воды, например:



Последняя запись указывает на то, что ионы металлов ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и многие другие) в воде не существуют в изолированном виде. Каждый ион в зависимости от его размера, заряда и строения электронной оболочки связывается со строго определенным числом молекул воды  $\text{H}_2\text{O}$ . В водных растворах ионы металлов находятся в виде *аквакомплексов*.

**Реакции диссоциации являются реакциями замещения лигандов координационной сферы молекулами воды**

Чем меньше склонность комплексного иона к диссоциации, тем больше величина константы устойчивости.

Таблица 1. Константы устойчивости некоторых комплексных соединений серебра

| Комплексный ион       | $K_{уст}$            | Комплексный ион | $K_{уст}$            |
|-----------------------|----------------------|-----------------|----------------------|
| $[Ag(NO_2)_2]^-$      | $6,67 \cdot 10^2$    | $[Ag(CN)_2]^-$  | $7,08 \cdot 10^{19}$ |
| $[Ag(NH_3)_2]^+$      | $1,74 \cdot 10^7$    | $[AgBr_2]^-$    | $2,19 \cdot 10^7$    |
| $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ | $2,88 \cdot 10^{13}$ | $[Ag(OH)_2]^-$  | $1,00 \cdot 10^4$    |
| $[AgCl_2]^-$          | $1,1 \cdot 10^5$     | $[Ag(NCS)_2]^-$ | $1,7 \cdot 10^8$     |

В соответствии с данными таблицы 1, самым слабым электролитом является раствор, содержащий ионы  $[Ag(CN)_2]^-$ , наиболее сильным электролитом – раствор, содержащий ионы  $[Ag(NO_2)_2]^-$ .

В растворах комплексные соли ведут себя как простые соли и для их растворов характерны все свойства, присущие растворам электролитов: повышение температуры кипения; понижение температуры замерзания; понижение давления пара растворителя над раствором; наличие осмотического давления, электропроводности и т.д.

Кроме того, в растворах комплексных соединений могут происходить разнообразные превращения, определяемые природой самого комплексного соединения и растворителя, с участием и изменением координационной сферы. Комплексные соединения в растворах имеют гораздо большее значение, чем в кристаллическом состоянии.

Процесс комплексообразования противоположен процессу образования комплекса. Сначала во внутренней сфере появляется один лиганд, затем второй, третий и так далее. Процесс комплексообразования завершается, когда число присоединившихся моодентатных лигандов станет равным координационному числу комплексообразователя. При этом устанавливается динамическое равновесие, поскольку одновременно происходит как образование, так и диссоциация комплексов.

Полная константа образования дает возможность судить об отсутствии склонности комплекса к полной диссоциации, а ступенчатая константа

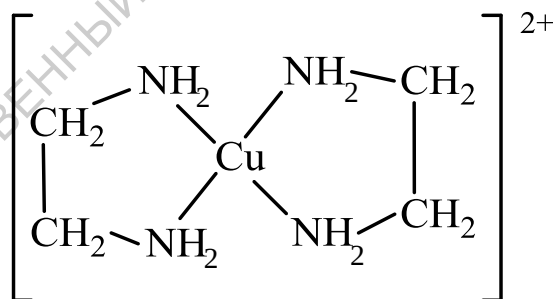


образования свидетельствует об устойчивости отдельных форм комплексных ионов или нейтральных комплексов.

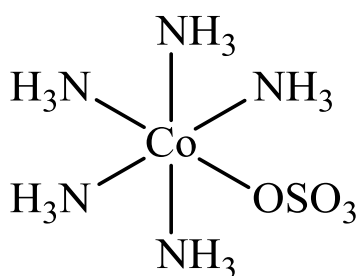
*Чем выше прочность связей лиганда с комплексообразователем, тем в меньшей степени в растворе проявляются свойства центрального атома и лигандов, и тем заметнее и в большей степени сказываются индивидуальные особенности комплекса.*

**Повышенная устойчивость комплексов, содержащих хелатные циклы, называется «хелат-эффектом»**

Это понятие было введено в 1952г. Шварценбахом. Повышенная устойчивость хелатных комплексов может быть обусловлена отличием процесса их диссоциации от диссоциации нехелатных комплексов. Например, этилендиамин, имеет два атома азота с неподеленными парами электронов. Донорные атомы азота расположены достаточно далеко друг от друга и лиганд имеет возможность свернуться вокруг металла-комплексообразователя, таким образом, что атомы азота образуют связи с металлом:



Если молекула аммиака отрывается от комплекса, то она переходит в раствор, и тогда вероятность возвращения аммиака в координационную сферу комплекса мала:



С другой стороны, если одна аминогруппа ( $\text{—NH}_2$ ) этилендиамина отрывается от комплекса, то комплекс сохраняется, благодаря тому, что вторая аминогруппа продолжает быть связанной с центральным атомом. Оторвавшаяся группа лишь немного сдвигается от первоначального положения и может снова присоединиться к атому металла. Поэтому этилендиаминовый комплекс обладает меньшей вероятностью диссоциации и, следовательно, должен быть более устойчивым, что и подтверждается экспериментально.

Как правило, хелаты лучше растворимы в органических растворителях, чем в воде. Они обладают повышенной термической устойчивостью и более высокими значениями констант устойчивости по сравнению с комплексами тех же металлов с похожими по свойствам монодентатными лигандами.

*Мерой хелатного эффекта служит разность логарифмов констант устойчивости хелата и комплексного соединения с монодентатными лигандами при условии, что оба лиганда образуют связи с комплексообразователем с участием донорных атомов одного и того же элемента.*

Например, сравнивая комплексные катионы этилендиаминникеля (II) и диамминникеля (II)  $\lg K_1[\text{Ni(en)}]^{2+} - \lg K_2[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+} = 7,48 - 5,03 = 2,45$ . Такая запись показывает, что в результате образования одного хелатного цикла прочность комплексного соединения увеличивается в 282 раза. Если рассчитать разность логарифмов константы устойчивости комплекса никеля с тетраэтилентетраамином  $[\text{NiTЭТА}]^{2+}$  и  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ :  $\lg K[\text{NiTЭТА}]^{2+} - \lg K[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+} = 22,18 - 7,95 = 14,23$ , то комплекс с макроциклическим лигандом в  $10^{14}$  раз прочнее комплекса с аммиаком.

Один из самых сильных хелатообразующих лигандов — этилендиаминтетраацетат-ион, который может образовать пять пятичленных циклов.

**Повышенная устойчивость комплексных соединений с макроциклическими лигандами называется макроциклическим эффектом**

Относительно высокая устойчивость хелатов связана, согласно исследованиям Шварценбаха, с увеличением энтропийного вклада в свободную энергию образования комплекса:

$$\Delta G = -RT \ln K = \Delta H - T\Delta S$$

Тепловой эффект  $\Delta H$  при образовании комплексов с моно- и полидентатными лигандами практически не меняется.

"Энтропийный эффект" (стабилизация хелатов) обусловлен тем, что при образовании комплексов с монодентатными лигандами ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) из гидратной оболочки катиона вытесняется ровно столько же молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , сколько присоединяется моно-лигандов, в то время как одна молекула полидентатного лиганда способна вытеснить несколько аква-лигандов ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Благодаря этому, в растворе увеличивается число несвязанных свободно колеблющихся частиц, что и приводит к возрастанию энтропии ( $\Delta H$ ) системы. Тепловой эффект не обязательно должен существенно меняться, так как природа растворенной и вновь образующейся частицы одинакова или по крайней мере отличается несущественно.

Более поздними исследованиями было установлено, что оба фактора - энтальпийный ( $\Delta S$ ) и энтропийный ( $\Delta H$ ) являются стабилизирующими при образовании хелатов.

Энтальпийный фактор является дополнительным по отношению к энтропийному и имеет место при образовании комплексов-катионов, для которых характерно образование очень прочных координационных связей (комплексные катионы переходных металлов). Однако исследования с использованием термодинамических характеристик процессов комплексообразования затруднительны.

Хелат-эффект усиливается в комплексах с полидентатными лигандами, образующими несколько циклов с одним атомом металла. Максимальная устойчивость обычно проявляется в хелатах с пятичленными циклами, потому что атом металла по размерам больше атома углерода, и валентные углы L—M—L будут составлять  $90^\circ$  в плоскоквадратных или октаэдрических комплексах по сравнению с оптимальным для углерода тетраэдрическим углом. Следующими по устойчивости являются шестичленные циклы, остальные циклы значительно менее устойчивы.

Особенно интересна взаимосвязь между числом атомов кольца и устойчивостью комплекса в комплексных соединениях тех лигандов, которые способны образовывать сдвоенные хелатные циклы или дают макроциклическую структуру.

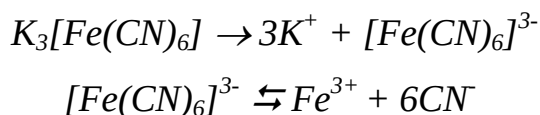
**Устойчивость комплексов характеризуется константами образования; константы образования отражают прочность связывания лигандов по сравнению с прочностью связывания  $H_2O$  как лиганда**

**Ступенчатые константы образования обычно располагаются в порядке  $K_n > K_{n+1}$ ; отклонения от этого порядка означают существенное изменение в структуре комплекса**

**Пример.** Рассчитайте равновесные концентрации ионов  $Fe^{3+}$  и  $CN^-$  в растворе  $K_3[Fe(CN)_6]$  с концентрацией 0,1 моль/л.

**Решение.**

*Запишем уравнение диссоциации комплекса:*



*Обозначим  $[Fe^{3+}]$  через  $x$ , тогда  $[CN^-] = 6x$ , а  $[Fe(CN)_6]^{3-} = 0,1 - x$ .*

*Поскольку величина константы нестойкости комплекса очень мала*

*(устойчивость комплекса, напротив, велика), то:  $0,1 - x \approx 0,1$ . Подставим*

соответствующие значения равновесных концентраций в выражение для константы нестойкости комплексной частицы:

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^{-}]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}} = \frac{x \cdot (6x)^6}{0,1} = 1 \cdot 10^{-44}$$

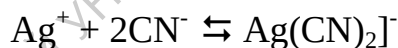
$$x = \sqrt[7]{\frac{1 \cdot 10^{-45}}{46656}} = \sqrt[7]{2,1 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-45}} = \sqrt[7]{0,21 \cdot 10^{-49}} = 0,8 \cdot 10^{-7} = 8 \cdot 10^{-8} \text{ (моль/л)}.$$

Следовательно  $[\text{Fe}^{3+}] = 8 \cdot 10^{-8}$  моль/л, а концентрация цианид-ионов в 6 раз больше концентрации ионов железа:  $[\text{CN}^{-}] = 6[\text{Fe}^{3+}] = 4,8 \cdot 10^{-7}$  моль/л.

**Пример.** Рассчитайте остаточную концентрацию катионов серебра (I) в 0,001 М растворе дицианоаргентат (I)-ионов в присутствии цианид-ионов с концентрацией 0,05 М ( $\beta_2 = 7,1 \cdot 10^{19}$ ).

**Решение.**

Запишем суммарное уравнение образования дицианоаргентат-ионов и выражение для константы устойчивости комплексной частицы:



$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}}{[\text{Ag}^{+}][\text{CN}^{-}]^2}$$

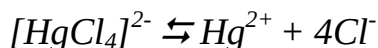
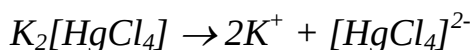
Поскольку константа устойчивости комплекса очень высока, то общие концентрации  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}$  и  $\text{CN}^{-}$  можно приравнять к равновесным их концентрациям. Следовательно:

$$[\text{Ag}^{+}] = \frac{c([\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-})}{\beta_2 \cdot c_{\text{CN}^{-}}^2} = \frac{0,001}{(7,1 \cdot 10^{19}) \cdot 0,05^2} = 5,75 \cdot 10^{-24} \text{ моль/л}$$

**Пример.** Рассчитайте концентрации ионов  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Cl}^{-}$  в 0,01 М растворе  $\text{K}_2[\text{HgCl}_4]$  ( $K_{\text{н}(4)} = 6 \cdot 10^{-17}$ ).

**Решение.**

Запишем уравнение диссоциации комплекса:



Обозначим  $[Hg^{2+}]$  через  $x$ , тогда  $[Cl^-] = 4x$ , а  $[HgCl_4]^{2-} = 0,01 - x$ .

Поскольку величина константы нестойкости комплекса очень мала, то:  $0,01 - x \approx 0,01$ . Подставим соответствующие значения равновесных концентраций в выражение для константы нестойкости комплексной частицы:

$$K_H = \frac{[Hg^{2+}] \cdot [Cl^-]^4}{[HgCl_4]^{2-}} = \frac{x \cdot (4x)^4}{0,1} = 6 \cdot 10^{-17}$$

$$x = \sqrt[5]{\frac{6 \cdot 10^{-19}}{256}} = \sqrt[5]{2,34 \cdot 10^{-21}} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}$$

Следовательно  $[Hg^{2+}] = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ , а концентрация хлорид-ионов в 4 раза больше концентрации ионов ртути:  $[Cl^-] = 4[Hg^{2+}] = 4 \cdot 1,2 \cdot 10^{-5} = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ .

**Пример .** Рассчитайте растворимость иодида серебра в 0,1 М растворе цианида калия.

**Решение.**

Запишем уравнение реакции:  $AgI + 2CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^- + I^-$

Выражение для константы равновесия реакции, учитывая наличие в равновесии твердой фазы  $AgI$ , имеет вид:

$$K = \frac{[Ag(CN)_2^-] \cdot [I^-]}{[CN^-]^2}$$

Умножим числитель и знаменатель дроби на равновесную концентрацию ионов серебра, тогда получим:

$$K = \frac{[Ag(CN)_2^-] \cdot [I^-] \cdot [Ag^+]}{[Ag^+] \cdot [CN^-]^2} = \Pi P_{AgI} \cdot \beta_2$$

Находим в приложении соответствующие значения констант  $\Pi P$  и  $\beta_2$  и получаем:  $K = \Pi P_{AgI} \cdot \beta_2 = 9,98 \cdot 10^{-17} \cdot 7,08 \cdot 10^{19} = 7,07 \cdot 10^3$ .

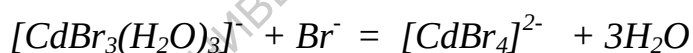
Примем растворимость  $AgI$  за  $S$ , тогда  $[Ag(CN)_2^-] = [I^-] = S$ , а  $[CN^-] = 0,1 - 2S$ . Подставим все переменные в первое выражение, и решая его

получаем:  $\frac{S^2}{(0,1-2S)^2} = 7,07 \cdot 10^3$ , отсюда  $S = 5 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

**Пример.** При образовании комплексов кадмия с бромид-ионами последовательные константы образования следующие:  $\lg K_1 = 1,56$ ;  $\lg K_2 = 0,54$ ;  $\lg K_3 = 0,06$ ;  $\lg K_4 = 0,37$ . Почему происходит не монотонное изменение констант образования комплексов?

**Решение.**

Для объяснения, почему  $K_4$  больше  $K_3$  нужно учитывать, что аквакомплексы обычно являются шестикоординационными, а галогенидные комплексы ионов металлов  $+2$ , как правило, тетраэдрические. Аномалия предполагает значительное изменение структуры комплекса. Взаимодействие комплекса, содержащего три лиганда бромид-иона, с четвертым бромид-ионом можно отразить:



Эта реакция протекает благоприятно, так как происходит высвобождение трех молекул воды из координационной сферы комплекса. В результате константа образования увеличивается.

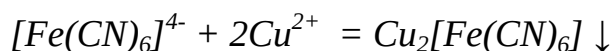
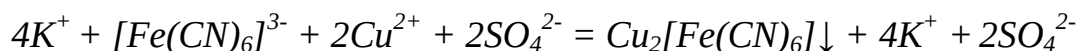
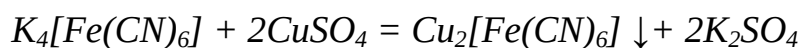
## 1.2. Реакции с участием комплексных соединений

Комплексные соединения широко используются в различных химических процессах. Одним из важнейших вопросов химии комплексных соединений является вопрос об их реакционной способности.

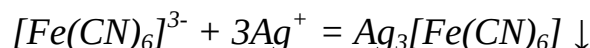
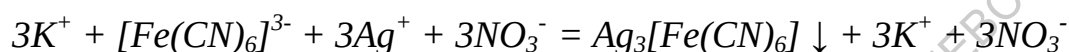
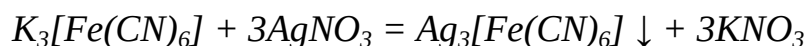
**Пример.** Запишите уравнения реакций ионного обмена с участием ионов внешней сферы комплексного соединения.

**Решение.**

В качестве примера рассмотрим взаимодействие  $K_4[Fe(CN)_6]$  с растворами сульфата меди (II) и  $K_3[Fe(CN)_6]$  с нитратом серебра; и запишем уравнения химических превращений в молекулярном и ионном виде:



Образуется осадок *бурого цвета*.



Признаком химического взаимодействия является образование осадка *оранжевого цвета*.

Образования комплексных цианидных соединений серебра и меди не происходит, т.к. они являются менее устойчивыми соединениями по сравнению с  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ .



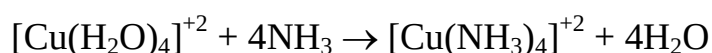
С указанными процессами Вы встречались при выполнении темы «Железо и его соединения»

Обменные реакции с участием комплексных соединений обусловлены образованием либо нового более устойчивого комплекса, либо образованием соединения, произведение растворимости (ПР) которого меньше константы нестойкости комплексного иона.

Можно выделить следующие типы обменных реакций:

- полное или частичное замещение лигандов.

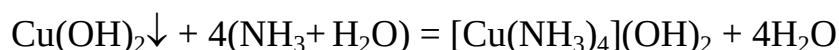
Замещение лигандов во внутренней сфере каким-либо реагентом может происходить очень быстро, когда это не связано с разрывом большого количества старых связей и построением более сложных новых структурных образований, например:



При добавлении избытка аммиака к водному раствору аквакомплекса меди  $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$  координированные молекулы воды мгновенно замещаются

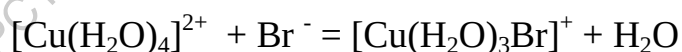


молекулами аммиака, что сопровождается изменением голубой окраски раствора на темно синюю. Продуктом реакции является гидроксид тетраамминмеди (II). Такое же комплексное соединение образуется при растворении гидроксида меди (II) в водных растворах аммиака с образованием комплекса гидроксида тетраамминмеди (II) *василькового* цвета

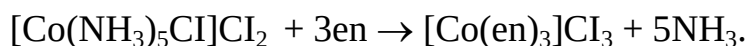


В кристаллическом виде аммиачный комплекс выкристаллизовывается из реакционной смеси при добавлении этилового спирта.

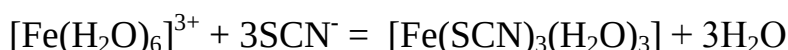
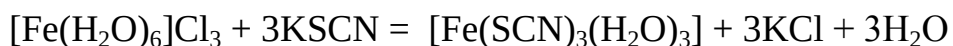
*Замещение лигандов* во внутренней координационной сфере происходит также при взаимодействии с растворами, содержащими более сильные лиганды (*реакции конкурирующего комплексообразования*), например:



В некоторых случаях замещение лигандов представляет собой пример медленно протекающего процесса и требует приложения внешней энергии (например, подогревание):



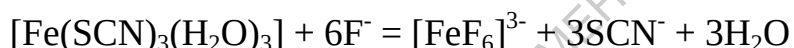
Реакция конкурирующего комплексообразования происходит при проведении качественной реакции на катионы железа (III) и сопровождается ярким признаком химического взаимодействия:



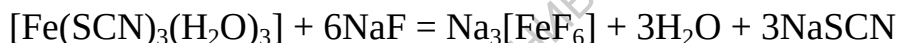
Образованием электронейтральной комплексной частицы  $[\text{Fe}(\text{SCN})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  обусловлена *кирпично-красная* окраска раствора:



Чтобы получить  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  требуется введение *концентрированного* раствора *фторидов* натрия или калия:



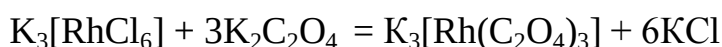
Обесцвечивание раствора при добавлении концентрированного раствора фторидов наблюдается за счет реакции конкурирующего комплексообразования:



$$K_{\text{уст}} = 1,70 \cdot 10^3 \quad K_{\text{уст}} = 1,26 \cdot 10^{16}$$

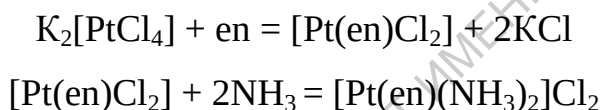
Равновесие в растворе при введении фторида натрия сопровождается обесцвечиванием раствора в результате смещения равновесия в сторону продукта реакции – более слабого электролита (на это указывает большая величина константы устойчивости).

Для получения комплексной соли  $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ , концентрированный раствор  $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$  и  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  необходимо кипятить в течение 2 час с последующим выпариванием и кристаллизацией:



В процессе синтеза происходит изменение *винно-красной* окраски раствора комплекса  $K_3[RhCl_6]$  на *желтую*, характерную для комплекса  $K_3[Rh(C_2O_4)_3]$ .

Реакции замещения лигандов одного вида происходят достаточно легко, так как, чтобы сдвинуть равновесие в сторону образования продукта реакции достаточно ввести в реакционную смесь избыток нового лиганда. Теоретически можно провести и частичное замещение лигандов и получить смешанный комплекс (во внутренней сфере разные по природе лиганды), т.к. реакции замещения протекают ступенчато. Однако, на практике, очень трудно выделить нужное промежуточное соединение из реакционной смеси. Так,  $[Pt(en)(NH_3)_2]Cl_2$  получают в результате последовательных реакций:



Первая стадия из приведенных протекает практически мгновенно с образованием комплекса - неэлектролита  $[Pt(en)Cl_2]$  и сопровождается изменением *красной* окраски раствора  $K_2[PtCl_4]$  на *желтую*  $[Pt(en)Cl_2]$ . Последующее обесцвечивание раствора обусловлено образованием промежуточного разнولیгандного комплекса  $[Pt(en)(NH_3)_2]Cl_2$ .

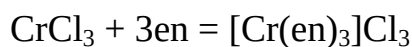
При получении комплексных соединений используют реакции замещения в неводных растворах. Применение неводных растворителей может быть обусловлено двумя причинами:

- ион металла обладает большим сродством к воде и происходит образование прочных связей металл – кислород;
- лиганд нерастворим в воде; достаточно растворить лиганд в растворителе, который неограниченно смешивается с водой и добавить к водному раствору соли металла-комплексобразователя.

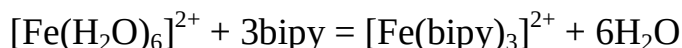
Так, в водной среде взаимодействие между солью хрома (III) и этилендиамином:



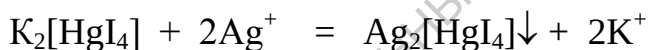
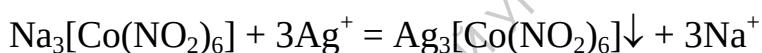
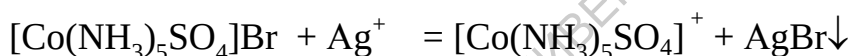
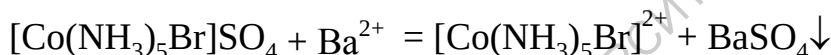
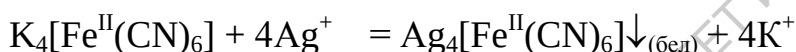
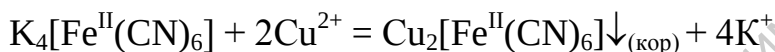
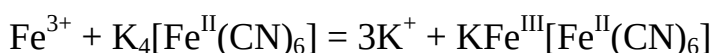
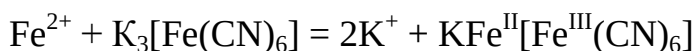
сопровождается образованием осадка *зеленого* цвета  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]\downarrow$ , а в среде диэтилового эфира – образованием комплекса  $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$  *желтого* цвета:



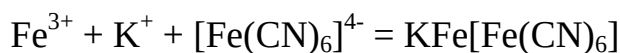
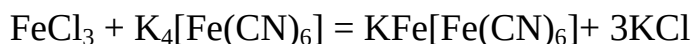
При добавлении спиртового раствора дипиридила к водному раствору хлорида железа(II) происходит образование интенсивно *красного* комплекса  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ :



- замещение ионов внешней сферы



Реакция неполного ионного обмена ионов внешней сферы гексацианоферратата (III) калия с ионами железа  $\text{Fe}^{3+}$  является основой получения растворимой формы «берлинской лазури»:

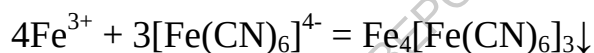


гексацианоферрат (II) калия железа (III),  
берлинская лазурь (растворимая коллоидная  
форма)



Представленные растворы характеризуются одинаковой концентрацией соединения  $K_3[Fe(CN)_6]$  и разной концентрацией ионов железа; их используют для построения калибровочного графика при количественном определении  $Fe^{3+}$ .

При полном ионном обмене происходит процесс образования нерастворимой формы берлинской лазури:

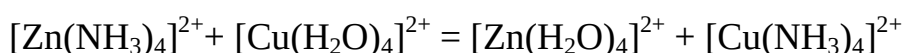


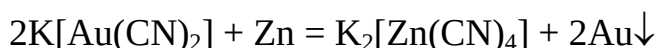
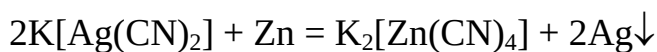
*берлинская лазурь (нерастворимая форма)*

Кроме того, при взаимодействии  $K_4[Fe(CN)_6]$  с катионами  $Fe^{3+}$  отмечено образование соединений  $FeK_2[Fe(CN)_6]$  и  $Fe_2[Fe(CN)_6]$  или их смеси. Изменяя условия и соотношения реагентов, можно получить большой ряд веществ синего цвета с различным составом, часть из них представляет собой коллоидные системы, их описывают как растворимую «берлинскую лазурь» (*железную лазурь, парижскую лазурь, прусскую лазурь, гамбургскую синь*).

С указанными процессами Вы встречались при выполнении темы «Железо и его соединения» как с качественными реакциями на ионы железа.

- замещение иона-комплексобразователя





**Реакции такого типа являются одной из стадий получения серебра и золота в промышленности**

Указанные процессы являются окислительно-восстановительными и уравнение электронного баланса должно учитывать наличие комплексных ионов.

- внутрисферное замещение гидроксильных групп на молекулы воды



- протонирование гидроксогрупп



- гидролиз аквакомплексов амминкомплексов



Используя значения констант устойчивости комплексных соединений, можно определить направление протекания реакции между растворами комплексов.

**Пример.** Определите смещение равновесия в системе, содержащей  $[Ag(NH_3)_2]^+$  и  $NaNO_2$ .

**Решение.**

Запишем уравнение реакции взаимодействия указанных веществ:



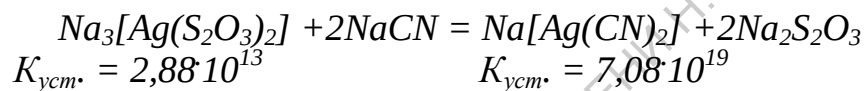
Сравнение значений констант устойчивости для аммиачного комплекса ( $K_{уст.}[Ag(NH_3)_2]^+ = 1,74 \cdot 10^7$ ) и нитритокомплекса серебра ( $K_{уст.}[Ag(NO_2)_2]^- = 6,76 \cdot 10^2$ ) показывает, что равновесие в системе смещено в сторону обратной реакции, т.е. в сторону более устойчивого амминкомплекса (более слабого электролита).

**Пример.** Произойдет ли разрушение тиосульфатного комплекса серебра при введении в раствор цианид-ионов?

**Решение.**

Цианидные комплексы более устойчивы, так как цианид-ионы это лиганды сильного поля,  $K_{уст.}$  равна  $7,08 \cdot 10^{19}$ , что значительно больше константы устойчивости тиосульфатного комплекса ( $2,88 \cdot 10^{13}$ ). Следовательно, при введении в раствор более сильного лиганда происходит процесс конкурирующего комплексообразования и равновесие в растворе смещено в сторону прямой реакции, образования цианидного комплекса.

Запишем уравнение реакции взаимодействия реагирующих веществ:



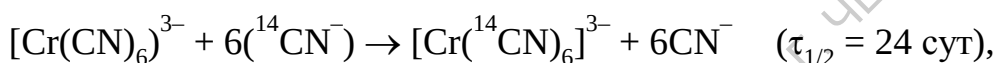
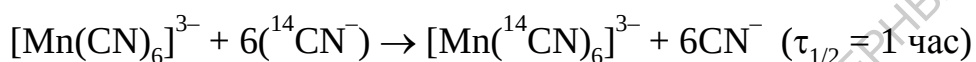
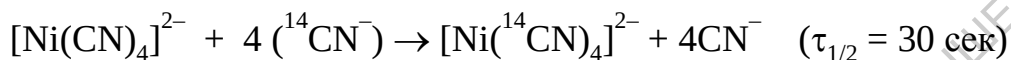
$$K_{равн} = K_{уст} (\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]) / K_{уст} (\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]) = 7,08 \cdot 10^{19} / 2,88 \cdot 10^{13} = 2,71 \cdot 10^6$$

**Если в системе происходит реакция конкурирующего комплексообразования (в таких реакциях происходит замещение слабо связанных лигандов с комплексообразователем на лиганды с образованием более устойчивого комплекса), то равновесие в системе всегда смещено в сторону образования более слабого электролита, т.е. более прочного комплексного соединения.  $K_{равн}$  такого процесса равна отношению  $K_{уст}$  более прочного комплекса к  $K_{уст}$  менее прочного комплекса**

Комплексы с одинаковой термодинамической устойчивостью могут сильно различаться по кинетическим характеристикам. Скорость обмена лигандами (кинетическая устойчивость) никак не связана с термодинамической устойчивостью. При изучении реакций замещения в комплексных соединениях было введено понятие *лабильных и инертных* комплексов. Комплексы, в которых лиганды быстро замещаются на другие, называются лабильными, а те, у которых замещение происходит медленно, инертными. Предложено считать лабильными комплексами те, которые

вступают в реакцию замещения полностью в пределах 1 мин при 25°C, а реагирующие более медленно - инертными.

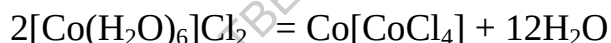
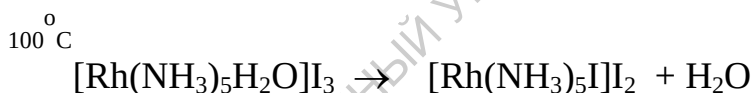
Рассмотрим в качестве примера циано-комплексы  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Измерение скорости обмена меченого изотопом  $^{14}\text{C}$  иона  $\text{CN}^-$  показало, что первый из комплексов предельно подвижен, второй - умеренно подвижен, а третий можно считать инертным:



где  $\tau_{1/2}$  — период протекания реакции наполовину, т.е. промежуток времени, в течение которого концентрация реагирующего вещества уменьшается вдвое.

### Реакции замещения в твердом состоянии

Примером таких реакций является замещение лиганда — летучего вещества — внешнесферным кислотным остатком:



 С последней реакцией Вы познакомитесь при выполнении работы «Кобальт и его соединения».

Если поместить в пробирку кристаллическое вещество  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$  т.е. кристаллогидрат хлорида кобальта  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  *свекольного* цвета, то при нагревании содержимого пробирки происходит изменение окраски на *синюю*, что обусловлено образованием комплексной соли  $\text{Co}[\text{CoCl}_4]$  тетрахлокобальтата кобальта (II).

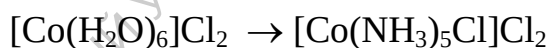




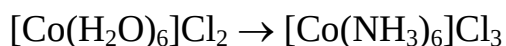
В системах с медленно протекающими реакциями для повышения скорости реакции выделения нужных комплексов применяют *катализатор*.

Известно несколько примеров удачного использования катализа для синтеза комплексных соединений. Наиболее известным методом *гетерогенного катализа* является получение комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ .

Кислород воздуха легко окисляет реакционную смесь, состоящую из хлорида кобальта (II), избытка аммиака и хлорида аммония с последующей обработкой соляной кислотой приводит к образованию смешанного лигандного комплекса кобальта (III)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$



( $\text{NH}_3, \text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{HCl}$ , отсутствие древесного угля). А при тех же условиях, но в присутствии древесного угля образуется хлорид гексаамминкобальта (III):



(условия проведения реакции -  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{HCl}$ , присутствие древесного угля).

В химической практике широко применяется растворение малорастворимых соединений (солей и гидроксидов) действием растворов, содержащих лиганды. Возможность растворения труднорастворимых соединений (условие растворения осадков: произведение ионов труднорастворимого вещества меньше произведения растворимости ПР) в растворе, содержащем лиганды, можно оценить на примере растворения хлорида серебра в растворе тиосульфата натрия.

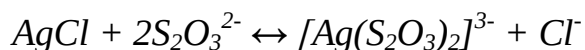
**Пример.** Будет ли происходить процесс растворения хлорида серебра в тиосульфате натрия?

**Решение.**

Запишем уравнение химической реакции:



Уравнение реакции в ионном виде имеет вид:



Запишем уравнение диссоциации комплексного иона и выражение для константы устойчивости:

$$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, K_{\text{уст}} = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}}{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} = 2,88 \cdot 10^{13}$$

Произведение растворимости для хлорида серебра имеет вид:

$$PP = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,78 \cdot 10^{-10}$$

Запишем выражение константы равновесия для процесса растворения хлорида серебра:

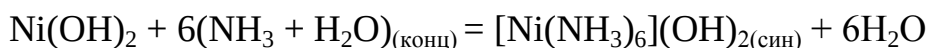
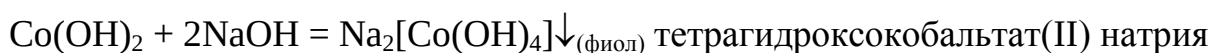
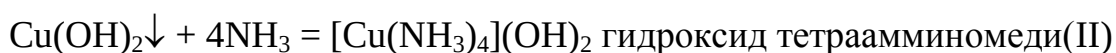
$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}[\text{Cl}^-]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}$$

Числитель и знаменатель в выражении для константы равновесия умножим и поделим на  $[\text{Ag}^+]$ , тогда:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}[\text{Cl}^-][\text{Ag}^+]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2[\text{Ag}^+]} = K_{\text{уст}} \cdot PP = 2,88 \cdot 10^{13} \cdot 1,78 \cdot 10^{-10} = 5,13 \cdot 10^3$$

$K_{\text{равн}} > 1$ , равновесие смещено в сторону прямой реакции, образования комплексного соединения. Хлорид серебра растворяется в тиосульфате натрия.

Алогичными процессами является растворение гидроксидов d-металлов в растворах щелочей и аммиака с образованием комплексных соединений.



гидроксид гексаамминоникеля(II).

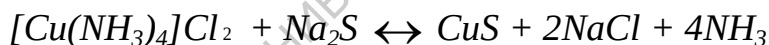
**$K_{\text{равн}}$  этих реакций определяются произведением соответствующих  $K_{\text{уст}}$  образующихся комплексных соединений и ПР исходных гидроксидов.**

Возможно разрушение комплексного соединения с переводом в труднорастворимое соединение, при этом концентрация ионов комплексообразователя, образующихся при диссоциации комплекса оказывается достаточной для достижения ПР, концентрация ионов комплексообразователя понижается, равновесие диссоциации комплекса смещается вправо, что и приводит к разрушению комплекса.

**Пример.** Происходит ли разрушение хлорида тетраамминмеди(II) сульфидом натрия?

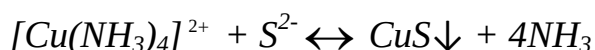
**Решение.**

*Взаимодействие комплексной соли с сульфидом натрия можно представить в виде следующего уравнения:*



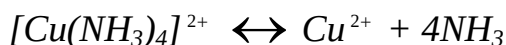
*Возможность протекания данной реакции, можно оценить по значению  $K_{\text{равн}}$  процесса.*

*Ионное уравнение имеет вид:*



$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} [\text{S}^{2-}]}$$

*Диссоциацию данного комплексного иона можно записать следующим образом:*



*Выражение для константы устойчивости комплексного иона и ПР труднорастворимой соли имеет вид:*

$$K_{\text{уст}} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]^4}. \quad \text{ПР}(\text{CuS}) = [\text{S}^{2-}] [\text{Cu}^{2+}]$$

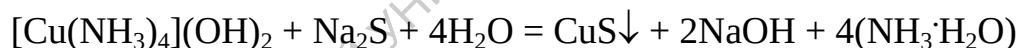
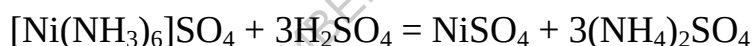
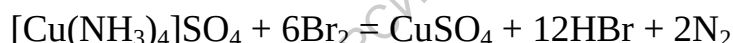
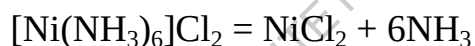
Умножим и поделим выражение  $K_{равн}$  на  $[Cu^{2+}]$ :

$$K_{равн} = \frac{[NH_3]^4[Cu^{2+}]}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}[S^{2-}][Cu^{2+}]} = \frac{1}{PP \cdot K_{уст}} = \frac{1}{1,07 \cdot 10^{12} \cdot 6,3 \cdot 10^{-36}} = 1,48 \cdot 10^{23}.$$

$K_{равн} \gg 1$ , следовательно, равновесие системы смещено в сторону прямой реакции, т.е. происходит разрушение комплекса и образование осадка сульфида меди.

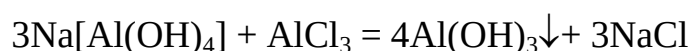
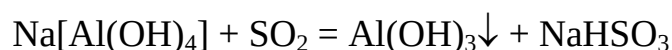
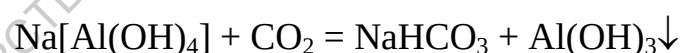
Аммиакаты разрушаются при любых воздействиях, которые удаляют (при нагревании) или разрушают (действием окислителя) молекулу аммиака, переводят аммиак в кислотной среде в катион аммония, либо связывают центральный атом в виде малорастворимого соединения.

Например,

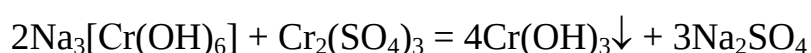
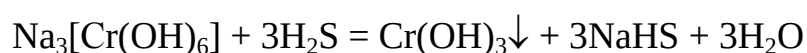
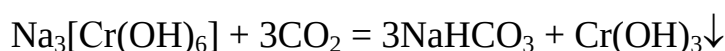


Гидроксокомплексы устойчивы только в сильнощелочных растворах.

В нейтральной среде, а тем более в кислой среде они разрушаются:



(среда раствора хлорида алюминия кислотная в результате процесса гидролиза).

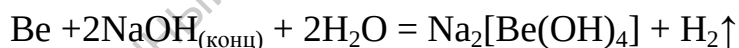




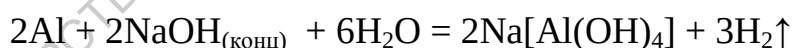
Указанные процессы были изучены Вами при выполнении лабораторных работ по темам «Алюминий и его соединения» и «Хром и его соединения».

Возможность образования комплексного соединения в значительной мере зависит от значения полной константы образования. Чем оно больше, тем меньше в растворе свободных ионов комплексообразователя, тем прочнее, устойчивее к воздействию других веществ данный комплекс. Результаты многочисленных исследований позволили установить ряд **увеличения устойчивости** комплексов для комплексообразователей (в степени окисления +2): марганец – железо – кобальт – никель – медь **независимо от природы лиганда и координационного числа.**

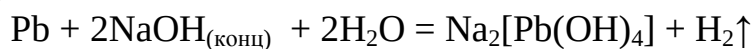
Свойства комплексных соединений можно использовать для их *получения*: полное или частичное замещение лигандов, замещение комплексообразователя, замещение ионов внешней сферы. Кроме того, при растворении в щелочах амфотерных металлов, их оксидов и гидроксидов образуются гидроксокомплексы-



Тетрагидроксобериллат натрия



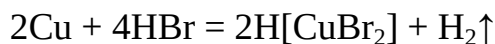
Тетрагидроксоалюминат натрия



Тетрагидроксоплюмбат натрия



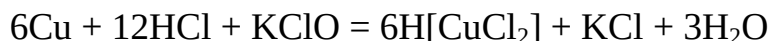
При растворении металлов или их солей в растворах, содержащих лиганды:



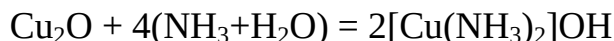
дибромокупрат(1) водорода



дицианокупрат(1) калия



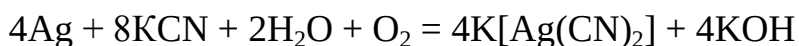
дихлорокупрат(1) водорода



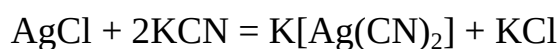
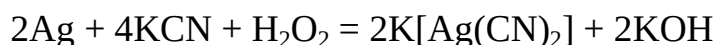
гидроксид диаминомеди(1)



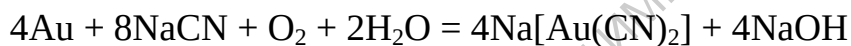
карбонат тетраамминомеди(II)      гидроксид тетраамминомеди(II)



дицианоаргентат(1) калия



дитиосульфатоаргентат(1) натрия



дицианоаурат(1) натрия

Как видно из приведенных реакций, для получения комплексов можно применять различные, но взаимосвязанные экспериментальные методы. Однако не все методы могут быть использованы для синтеза того или другого соединения. В первую очередь нужно найти реакцию, по которой можно получить нужное соединение с хорошим выходом. Затем найти способ выделения вещества из реакционной смеси. С этой целью часто применяют кристаллизацию. Наиболее часто используют следующие методики:

1. Выпаривание растворителя и охлаждение концентрированной смеси в бане со льдом. Добавление кристаллика получаемого соединения в качестве затравки. Трение палочкой о внутреннюю стенку стакана ниже уровня жидкости.

2. Добавление растворителя, который хорошо смешивается с растворителем реакционной смеси, но не растворяющего синтезируемое соединение.

3. Если получаемое вещество представляет собой катионный комплекс, то его выделяют добавлением соответствующего аниона, с которым он образует нерастворимую соль. Для осаждения анионного комплекса, в реакционную смесь вводят необходимый катион.

После изучения предлагаемого материала, студенты должны

**знать:**

- понятия константы образования (устойчивости) комплексных соединений;
- общие свойства комплексных соединений
- алгоритм составления констант равновесия для химических реакций с участием комплексных соединений;

**уметь:**

- записывать выражение константы устойчивости комплексных соединений;
- объяснять возможность обмена ионов внешней сферы, лигандами, разрушения внутренней сферы комплексов;
- использовать понятие эффекта транс-влияния для определения причин преимущественного образования некоторых комплексов;
- использовать значения констант устойчивости комплексов при расчете констант равновесия реакций с участием комплексных соединений;
- предсказывать возможные продукты реакций с участием комплексных соединений;

**владеть:** навыками составления уравнений химических реакций с участием комплексных соединений;

- навыками расчета констант равновесия реакций с участием комплексных соединений;

### Основные термины и понятия

**Константа образования** (устойчивости) **ступенчатая**  $K_i$  - константа равновесия реакции образования комплекса на какой-либо  $i$ -ой ступени

комплексообразования, с присоединением одного очередного иона (молекулы) лиганда.

**Константа образования** (устойчивости) **общая** – константа равновесия реакции образования комплекса в случае присоединения данного числа лигандов к комплексообразователю.

**Трансвлияние** - увеличение подвижности лиганда, находящегося в трансположении к другому лиганду.

Константа равновесия процесса **разрушение комплексного соединения** с переводом в **малорастворимое** соединение определяется по формуле:

$$K_{\text{равн}} = \frac{1}{\text{ПР} \cdot K_{\text{уст}}}$$

Константа равновесия процесса **растворения малорастворимого соединения** с образованием **комплексного соединения** рассчитывается по формуле:

$$K_{\text{равн}} = K_{\text{уст}} \cdot \text{ПР}$$

Константа равновесия процесса **конкурирующего комплексообразования** рассчитывается по формуле:

$$K_{\text{равн}} = K_{\text{уст}} (\text{прод}) / K_{\text{уст}} (\text{исход})$$

### Химия вокруг нас

Если в системе несколько лигандов с одним ионом металла или несколько ионов металла с одним лигандом, способных к образованию комплексных соединений, то наблюдаются конкурирующие процессы: в первом случае лигандообменное равновесие - конкуренция между лигандами за ион металла, во втором случае металлообменное равновесие - конкуренция между ионами металла за лиганд. Преобладающим будет процесс образования наиболее прочного комплекса. Например, в растворе



имеются ионы: магния, цинка, железа (III), меди, хрома (II), железа (II) и марганца (II). При введении в этот раствор небольшого количества этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) происходят конкуренция между ионами металлов и связывание в комплекс железа (III), так как он образует с ЭДТА наиболее прочный комплекс.

В организме постоянно происходят взаимодействие биометаллов и биолигандов, образование и разрушение жизненно необходимых биок комплексов.

В организме человека, животных и растений имеются различные механизмы защиты и поддержки данного равновесия от различных ксенобиотиков (чужеродных веществ), и в том числе от ионов тяжелых металлов. Ионы тяжелых металлов, не связанные в комплекс, и их гидроксокомплексы являются токсичными частицами. В этих случаях, наряду с естественным металлолигандным равновесием, может возникнуть новое равновесие, с образованием более прочных чужеродных комплексов, содержащих металлы токсиканта или лиганды-токсиканты, которые не выполняют необходимые биологические функции. При попадании в организм экзогенных токсичных частиц возникают совмещенные равновесия и как следствие - конкуренция процессов. Преобладающим будет тот процесс, который приводит к образованию наиболее прочного комплексного соединения.

Нарушения металлолигандного гомеостаза вызывают нарушения процесса обмена веществ, ингибируют активность ферментов, разрушают важные метаболиты, такие, как АТФ, клеточные мембраны, нарушают градиент концентрации ионов в клетках. Поэтому создаются искусственные системы защиты. Должное место в этом методе занимает хелатотерапия (комплексотерапия).

*Хелатотерапия - это выведение токсичных частиц из организма, основанное на хелатировании их комплексонами s-*

элементов. Препараты, применяемые для выведения инкорпорированных в организме токсичных частиц, называют детоксикантами. Хелатирование токсичных частиц комплексонатами металлов преобразует токсичные ионы металлов в нетоксичные связанные формы, подходящие для изоляции и проникновения через мембраны, транспорта и выведения из организма. Они сохраняют в организме хелатообразующий эффект как по лиганду (комплексону), так и по иону металла. Это обеспечивает металлолигандный гомеостаз организма. Поэтому применение комплексонов в медицине, животноводстве, растениеводстве обеспечивает детоксикацию организма.

Основные термодинамические принципы хелатотерапии можно сформулировать в двух положениях.

I. Детоксикант должен эффективно связывать ионы-токсиканты, вновь образующиеся соединения должны быть прочнее, чем те, которые существовали в организме:

II. Детоксикант не должен разрушать жизненно необходимые комплексные соединения; соединения, которые могут образовываться при взаимодействии детоксиканта и ионов биометаллов, должны быть менее прочными, чем существующие в организме.

 Рассмотренные материалы помогут Вам при изучении курса «Безопасность жизнедеятельности».

### Задания для самостоятельной работы

1. По  $K_{уст}$  комплексов  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SCN})_3]$  ( $1,70 \cdot 10^3$ );  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  ( $1,26 \cdot 10^{16}$ );  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  ( $7,08 \cdot 10^{19}$ );  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$  ( $1,00 \cdot 10^{24}$ );  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  ( $7,94 \cdot 10^{43}$ );  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  ( $7,94 \cdot 10^{36}$ ) укажите самый сильный и самый слабый электролит.

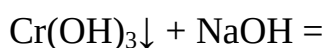
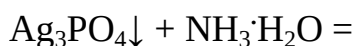
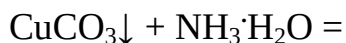
2. В растворе соли состава  $\text{CoCO}_3\text{Cl} \cdot 4\text{NH}_3$  не обнаружены  $\text{NH}_3$  и ионы  $(\text{CO}_3)^{2-}$ . Весь хлор, содержащийся в составе этой соли, образует хлорид серебра. Измерение электрической проводимости приводит к заключению, что молекула соли распадается на два иона. Каково координационное строение соли? Определите степень окисления центрального атома и дентатность лиганда – карбонат-иона. Составьте название соединения.

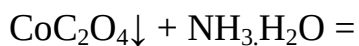
3. Из сочетания частиц  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $(\text{NO}_2)^-$ ,  $\text{K}^+$  составьте 7 координационных формул комплексных соединений. Составьте название каждого соединения.

4. Используя в качестве лигандов частицы  $(\text{Br})^-$  и  $\text{NH}_3$  составьте формулу:

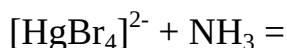
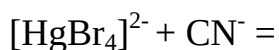
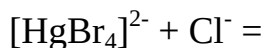
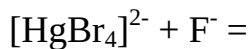
- шестикoordинационного комплекса палладия (IV), водный раствор которого является неэлектролитом, назовите полученное соединение;
- координационного соединения хрома (III), водный раствор которого имеет приблизительно такую же электропроводность, как водный раствор бромида калия, назовите полученное соединение;
- октаэдрического комплекса ванадия (III), содержащего 4 молекулы  $\text{NH}_3$ , назовите полученное соединение;

5. Оцените возможность самопроизвольного протекания следующих процессов:

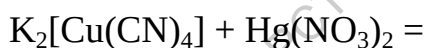
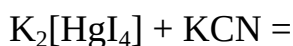
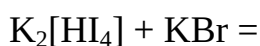
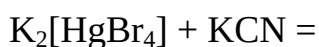
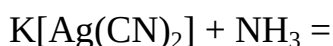




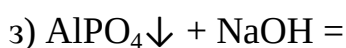
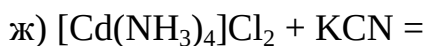
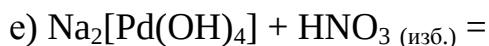
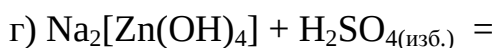
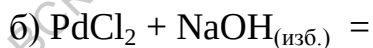
6. Определите, возможны ли реакции замещения лигандов в следующих комплексах:



7. Определите, в каких случаях произойдет взаимодействие между растворами электролитов, напишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде:



8. Составьте уравнение реакции в молекулярном и ионном виде:



- и)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2 + \text{KSCN} \rightarrow$   
 к)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 + \text{AgNO}_3 \rightarrow$   
 л)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + \text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6] \rightarrow$   
 м)  $\text{PtCl}_2 + \text{en} \rightarrow$   
 н)  $\text{K}_3[\text{RhCl}_6] + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow$

**9.** Составьте уравнение и рассчитайте  $K_{\text{равн}}$  реакции:

- а)  $\text{AgCl} \downarrow + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow$   
 б)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow$   
 в)  $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow$   
 г)  $\text{AgCl} \downarrow + (\text{NH}_3 \text{ H}_2\text{O}) \rightarrow$   
 д)  $\text{CuI} \downarrow + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow$   
 е)  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + (\text{NH}_3 \text{ H}_2\text{O}) \rightarrow$   
 ж)  $\text{AgBr} \downarrow + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow$   
 з)  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2] + \text{H}_2\text{S} + \text{HCl} \rightarrow$

**10.** Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций полного замещения лигандов в водном растворе:

- а)  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 =$   
 б)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl} + \text{en} =$   
 в)  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 + \text{NH}_3 \text{ H}_2\text{O} =$   
 г)  $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2 + \text{NaOH} =$   
 д)  $[\text{Cd}(\text{en})_2]\text{Cl}_2 + \text{NaOH} =$   
 е)  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtBr}_4] + \text{KOH} =$   
 ж)  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4] + \text{N}_2\text{H}_4 =$   
 з)  $[\text{Ni}(\text{en})_2]\text{SO}_4 + \text{KCN} =$

**11.** Какие соли могут совместно находиться в растворе, не реагируя друг с другом?

- а)  $K_4 [Fe(CN)_6]$  и  $K_3 [Fe(CN)_6]$
- б)  $K_4 [Fe(CN)_6]$  и  $Fe_2(SO_4)_3$
- в)  $K_4 [Fe(CN)_6]$  и  $FeSO_4$
- г)  $K_3 [Fe(CN)_6]$  и  $Fe_2(SO_4)_3$
- д)  $K_3 [Fe(CN)_6]$  и  $FeSO_4$

**12.** Основываясь на ряде трансвлияния лигандов, напишите уравнения реакций взаимодействия

- а) изомеров  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  с тиомочевинной  $CS(NH_2)_2$ ;
- б)  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$  с избытком хлороводородной кислоты. Назовите полученные вещества.

**13.** Кислота  $H_2[AuCl_3O]$  дает осадок с ионами серебра  $Ag_2[AuCl_3O]$ . Какой из этого следует сделать вывод о прочности исходного комплекса? Какого состава осадок выпал бы в противном случае ?

**14.** Константы нестойкости комплексных ионов равны:

$$K_H[Zn(CN)_4]^{2-} = 1 \cdot 10^{-19}, \quad K_H[Cd(CN)_4]^{2-} = 7,76 \cdot 10^{-18},$$

$$K_H[Fe(CN)_6]^{4-} = 1 \cdot 10^{-24}, \quad K_H[Co(CN)_6]^{4-} = 8,13 \cdot 10^{-20}.$$

В растворе какой из комплексных солей  $K_2[Zn(CN)_4]$ ;  $K_2[Cd(CN)_4]$ ;  $K_4[Fe(CN)_6]$ ;  $K_4[Co(CN)_6]$  концентрация  $CN^-$  - иона будет меньшей?

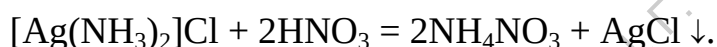
**15.** Константы нестойкости комплексных ионов  $[Ag(CN)_2]^-$ ;  $[Cu(CN)_4]^{3-}$ ;  $[Au(CN)_2]^-$  соответственно равны  $8 \cdot 10^{-21}$ ;  $4 \cdot 10^{-31}$ ;  $1,4 \cdot 10^{-38}$ . В растворах каких комплексных солей (при их одинаковой концентрации) ионов  $CN^-$  - больше? Напишите выражения для констант нестойкости этих ионов.

16. Из предложенных реактивов  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{KJ}$ ,  $\text{NH}_3$  выберите тот, с помощью которого можно разрушить комплекс  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ . Напишите уравнение реакции. Ответ обоснуйте.

17. При добавлении раствора аммиака к осадку хлорида серебра образуется растворимый комплексный аммиакат серебра



Но если подействовать на аммиакат серебра  $\text{HNO}_3$ , то вновь выпадет осадок  $\text{AgCl}$ :



Как можно объяснить сдвиг равновесия в указанных реакциях?

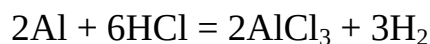
18. Какая кислота сильнее:  $\text{HCN}$  или  $\text{H}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ? Почему?

### 1.3. Окислительно-восстановительные реакции с участием комплексных соединений

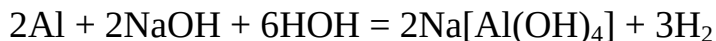
Комплексные соединения могут принимать участие в окислительно-восстановительных реакциях (ОВР), если в состав комплексного иона или растворителя входят ионы или молекулы с ярко выраженными окислительными или восстановительными свойствами. Образование комплексов существенно влияет на их окислительно-восстановительные свойства.

**Комплексообразование повышает восстановительные свойства металлов и уменьшает окислительные свойства ионов металлов.**

Это видно на примере реакции растворения алюминия в разбавленных кислотах и щелочах. Как известно, растворение алюминия в щелочных растворах протекает более интенсивно. Рассмотрим соответствующие уравнения реакций:



В отсутствие комплексообразования величина стандартного потенциала восстановителя  $E^0(\text{Al}^{+3}/\text{Al}) = -1,66 \text{ В}$ ; в щелочной среде происходит образование комплекса

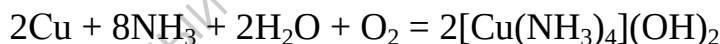


и величина стандартного потенциала восстановителя значительно уменьшается,  $E^0([\text{Al}(\text{OH})_4]^-/\text{Al}) = -2,34 \text{ В}$ ;

Комплексообразование увеличивает восстановительные свойства алюминия:  $E^0([\text{Al}(\text{OH})_4]^-/\text{Al}) = -2,34 \text{ В}$  значительно меньше  $E^0(\text{Al}^{+3}/\text{Al}) = -1,66 \text{ В}$ .

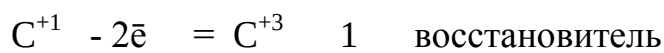
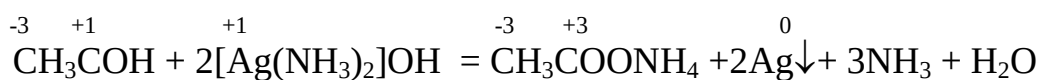
**Чем меньше величина стандартного потенциала, тем сильнее выражены восстановительные свойства вещества**

Именно процессами комплексообразования объясняется возможность растворения металлических серебра, золота и меди в растворах аммиака и цианидов в присутствии окислителей:



Зная значения стандартных потенциалов окислителя и восстановителя ( $E^0_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = +0,401 \text{ В}$  и  $E^0_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}} = -0,065 \text{ В}$ ), можно утверждать, что эта окислительно-восстановительная реакция в стандартных условиях протекает самопроизвольно, т.к.  $\Delta E = 0,466 \text{ В} > 0$ .

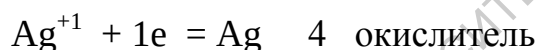
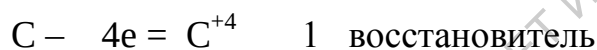
Многие окислительно-восстановительные реакции используются как качественные реакции, например реакция на альдегидную группу. Широко известную реакцию «серебряного зеркала» можно записать следующим образом:





Как известно, альдегиды окисляются до карбоновых кислот, и многие записывают продуктом реакции карбоновую кислоту, не учитывая, что среда реакции основная за счет аммиака ( $\text{Ag}_2\text{O} + \text{NH}_3$ ) и образовавшаяся карбоновая кислота нейтрализуется аммиаком с образованием аммонийной соли карбоновой кислоты.

Метановый альдегид (формальдегид) в реакции «серебряного зеркала» окисляется до углекислого газа, т.к. метановая кислота содержит альдегидную группу и мгновенно окисляется до углекислого газа, который взаимодействует с водным раствором аммиака с образованием карбоната аммония:



Для получения информации о комплексах с различными лигандами следует обращаться к специальным таблицам. В качестве примера приведены значения стандартных потенциалов некоторых частиц:

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ В}$$

$$E^\circ([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag}) = 0,37 \text{ В}$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}$$

$$E^\circ([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 0,36 \text{ В}$$

$$E^\circ([\text{AgCl}_2]^-/\text{Ag}) = 0,5 \text{ В}$$

$$E^\circ([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-/\text{Ag}) = - 0,29 \text{ В}$$

$$E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) = 0,85 \text{ В}$$

$$E^\circ([\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}/\text{Hg}) = - 0,37 \text{ В}$$

$$E^\circ([\text{HgCl}_4]^{2-}/\text{Hg}) = 0,38 \text{ В}$$

$$E^\circ([\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}/\text{Zn}) = - 1,26 \text{ В}$$

$$E^\circ(\text{Au}^+/\text{Au}) = 1,69 \text{ В}$$

$$E^\circ([\text{Au}(\text{CN})_2]^-/\text{Au}) = - 0,60 \text{ В}$$

**Окислительно-восстановительный потенциал пары типа  $M^{n+}/M^{m+}$  зависит от характера лигандов, составляющих координационную сферу**

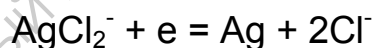
Величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов можно использовать для расчета **констант равновесия ОВР**. Из соотношения  $\Delta G^0 = -nF\Delta E^0 = -RT\ln K$  следует (в стандартных условиях):

$$\ln K = \frac{nF\Delta E^0}{RT} = \frac{n\Delta E^0}{0,0257} \rightarrow K = e^{\frac{n\Delta E^0}{0,0257}} = 10^{\frac{n\Delta E^0}{0,0592}}$$

Следовательно, в ОВР величина  $\Delta E^0$  позволяет быстро и точно определить константу химического равновесия и оценить направление реакции.

Если в справочной литературе отсутствуют необходимые стандартные потенциалы комплексных частиц, то их можно рассчитать, используя уравнение Нернста.

**Пример.** Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции:



**Решение.**

*Составим уравнение Нернста для полуреакции:*

$$E^0([AgCl_2^-]/Ag) = E^0(Ag^+/Ag) + 0,059 \lg [Ag^+]$$

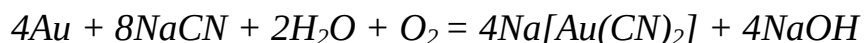
*Условия стандартизации: концентрации комплексного иона и хлорид-ионов равны 1 моль/л. Концентрация  $[Ag^+] = K_{нест.}$ .*

*Тогда  $E^0([AgCl_2^-]/Ag) = E^0(Ag^+/Ag) + 0,059 \lg K_{нест.} = E^0(Ag^+/Ag) - 0,059 \lg K_{нест.} = 0,8 - 0,059 \lg 5,04 = 0,5 \text{ В}$ .*

**Пример.** Почему металлы подгруппы меди достаточно легко растворяются в соляной кислоте, аммиаке или растворах цианидов?

**Решение.**

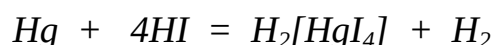
*Рассмотрим в качестве примера уравнение реакции:*



Известно, что образование комплексов в окислительно-восстановительных реакциях существенно влияет на их окислительно-восстановительные свойства. Для того, чтобы учитывать влияние образования комплексов на окислительно-восстановительный процесс необходимо знать стандартные потенциалы в новых условиях: без комплексообразования  $E^{\circ}(\text{Au}^+/\text{Au}) = 1,69 \text{ В}$ ; а при комплексообразовании  $E^{\circ}([\text{Au}(\text{CN})_2]^-/\text{Au}) = -0,60 \text{ В}$ . Из этого следует, что восстановительные свойства золота резко увеличиваются при образовании цианидного комплекса. Учитывая значение стандартного потенциала для окислителя  $E^{\circ}(\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^-) = 0,40 \text{ В}$ , можно рассчитать ЭДС реакции в отсутствии комплексообразования и в присутствии комплексообразования: эти величины соответственно равны  $(0,40 - 1,69) = -1,29 \text{ В} < 0$  и  $(0,40 + 0,60) = 1,0 \text{ В} > 0$ . Полученные данные указывают на то, что без комплексообразования процесс растворения золота не протекает, в случае образования комплекса реакция протекает самопроизвольно в стандартных условиях.

**Пример.** Способна ли металлическая ртуть выделять водород из иодоводородной кислоты?

**Решение.** Запишем уравнение реакции взаимодействия:

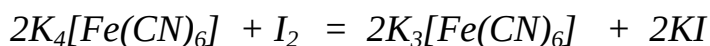


Стандартный потенциал  $E^{\circ}([\text{HgI}_4]^{2-}/\text{Hg}) = -0,03 \text{ В}$ , а  $E^{\circ}(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ В}$ ; выделение водорода возможно, так как разность потенциалов окислителя и восстановителя больше нуля.

**Пример.** Возможно ли восстановление иода в растворе  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ?

**Решение.**

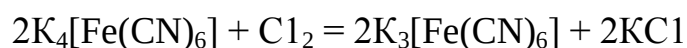
Запишем уравнение реакции:



Сравним значения стандартных потенциалов комплексных частиц:

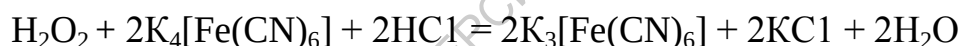
$E^{\circ}([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 0,36 \text{ В}$  и  $E^{\circ}(\text{I}_2/2\text{I}^-) = 0,54 \text{ В}$ . ЭДС реакции равна  $0,54 - 0,36 = 0,18 \text{ В} > 0$ . Реакция протекает самопроизвольно в стандартных условиях.

Как видно из приведенного примера,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  проявляет свойства слабого восстановителя и способно к окислению хлором, пероксидом водорода:



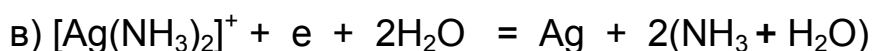
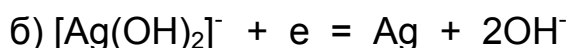
Хлор более сильный окислитель и реакция протекает с большей скоростью, чем с иодной водой.

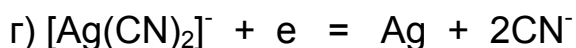
При проведении реакции получения «берлинской лазури» при взаимодействии ионов железа (III) с  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  вместо интенсивно синей окраски коллоидной формы «берлинской лазури» происходит процесс окисления  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , который приводит к изменению окраски растворов:



Растворы продуктов взаимодействия ионов железа (III) с  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$

**Пример.** Сравните значения стандартных потенциалов следующих полуреакций восстановления:





Укажите причину постепенного снижения восстановительного потенциала пары  $Ag^+/Ag$  в этом ряду полуреакций.

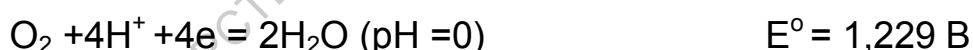
**Решение.**

Образование комплексных соединений участниками окислительно – восстановительных реакций существенно влияет на их окислительно – восстановительные потенциалы:

$$E^{\circ} ([AgL_2]^-/Ag) = E^{\circ} Ag^+/Ag - 0,059 \lg K_{уст. [AgL_2]^-} = 0,227 - 0,059 pK > 0$$

Как видно из данного уравнения значение восстановительного потенциала зависит от величины константы устойчивости образующихся комплексов. Чем больше константа устойчивости (чем сильнее лиганд, образующий комплекс), тем меньше восстановительный потенциал полуреакции. Значения соответствующих констант устойчивости комплексов:  $1,0 \cdot 10^4$  ;  $1,74 \cdot 10^7$  ;  $2,98 \cdot 10^{18}$ .

**Пример.** При каком pH ( при подкислении раствора) начнется окисление металлического золота до трехвалентного состояния газообразным кислородом ( $P = 1$  атм) в растворе с концентрацией хлорид-ионов 1 моль/л?



**Решение.**

Для окисления золота до трехвалентного состояния по реакции:



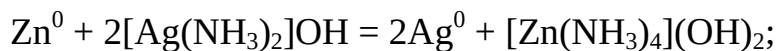
Необходимо, чтобы разность потенциалов окислителя и восстановителя была больше нуля. Общее уравнение зависимости электродного потенциала от pH имеет вид:

$$E = E^{\circ} - 0,059 w/n \text{ pH} ,$$

где w- показатель степени для активности  $H^+$  в уравнении реакции; n-число электронов, участвующих в процессе. В нашем случае, это уравнение имеет вид:  $1,229 - 1,002 - (0,059 \cdot 12/12) \text{ pH} = 0$ . Отсюда  $pH = 3,85$ .

Окислительно-восстановительные реакции с участием комплексных соединений многочисленны и, как показывают приведенные ниже примеры, достаточно разнообразны:

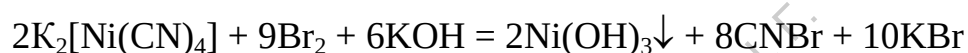
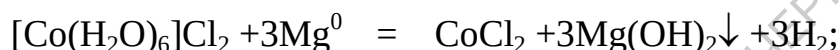
- *выделение комплексообразователя в виде нейтрального атома*



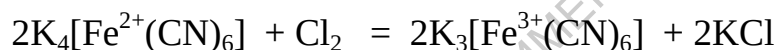
- *образование комплекса*



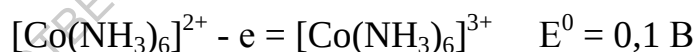
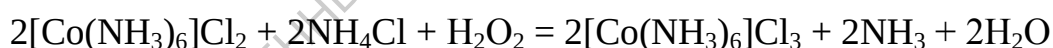
- *разрушение комплекса с образованием более простых веществ*



- *изменение степени окисления комплексообразователя*



Наиболее легко переход аммиачного комплекса кобальта (II) в соединение кобальта (III) происходит в присутствии окислителя пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



**Рассмотренный пример поможет Вам при выполнении лабораторной работы «Кобальт и его соединения».**

Механизмы окислительно-восстановительных реакций между комплексными соединениями мало изучены, сложны и требуют детального изучения в каждом конкретном случае.

Как видно из приведенных примеров, используя окислительно-восстановительные потенциалы полуреакций с участием комплексных соединений, можно расширить круг задач по анализу химических систем.

Освоив материал, изложенный в этом разделе, вы должны

**знать:**

- влияние процесса комплексообразования на окислительно-восстановительные свойства соединений

**уметь:**

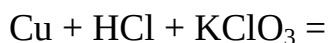
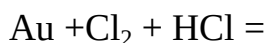
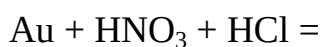
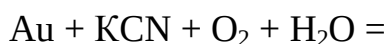
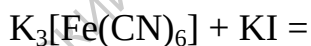
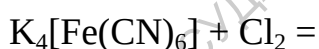
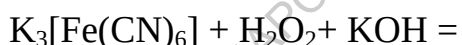
- записывать уравнения химических реакций с участием комплексных соединений;
- рассчитывать величины окислительно-восстановительных потенциалов для некоторых простых комплексных соединений;
- рассчитывать ЭДС реакции и предсказывать возможное направление химического процесса

**владеть:**

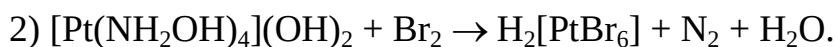
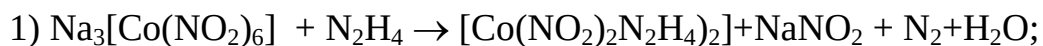
- навыками составления уравнений и расчета ЭДС окислительно-восстановительных реакций с участием комплексных соединений.

**Задания для самостоятельной работы**

1. Составьте уравнение и рассчитайте ЭДС реакции. Возможно ли их протекание в стандартных условиях?



2. Расставьте коэффициенты в уравнениях следующих окислительно-восстановительных реакций:



3. Объясните, почему  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$  восстанавливается  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$  медленнее, чем  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{+2}$ .

4. Стабилизируется ли степень окисления +1 для меди образованием комплексного иона  $[\text{CuCl}_2]^-$ ? Ответ подтвердите расчетом констант равновесия реакций диспропорционирования  $\text{Cu}^+$  в водном растворе и растворе с  $[\text{Cl}^-] = 1$  моль/л. Справочные данные, необходимые для расчета:  $E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,52 \text{ В}$ ;  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,15 \text{ В}$ ;  $\lg K_{\text{уст.}}([\text{CuCl}_2]^-) = 5,35$ .

5. Даны следующие справочные данные:

$$E^\circ(\text{Au}^+/\text{Au}) = 1,69 \text{ В};$$

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ В};$$

$$E^\circ([\text{Au}(\text{CN})_2]^-/\text{Au}) = -0,60 \text{ В};$$

$$E^\circ([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-/\text{Ag}) = -0,29 \text{ В}.$$

Константы равновесия каких реакций можно рассчитать из этих данных? Рассчитайте константы равновесия этих реакций.

6. Используя приведенные значения стандартных потенциалов

$$E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) = 0,85 \text{ В};$$

$$E^\circ([\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}/\text{Hg}) = -0,37 \text{ В};$$

$E^\circ([\text{HgCl}_4]^{2-}/\text{Hg}) = 0,38 \text{ В}$ ; определите константы устойчивости комплексных ионов в растворе. Равновесие каких реакций они характеризуют?

7. Используя следующие данные:

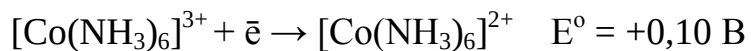
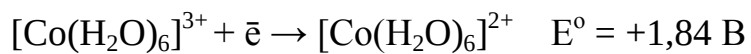
$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ В}; \quad E^\circ([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 0,360 \text{ В}$$

а) оцените относительную устойчивость комплексных ионов по отношению констант устойчивости



в) объясните изменение константы устойчивости при переходе от комплекса железа(III) к комплексу железа(II).

8. Чем объясняется различие в стандартных электродных потенциалах:



Какое валентное состояние кобальта более устойчиво и как влияют лиганды на устойчивость кобальта в том или ином валентном состоянии?

Какой из ионов более сильный окислитель?

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

## Список литературы

1. Неорганическая химия. В 2-х т. Т. 1./Пер. с англ. А.И.Жирова, Д.О.Чаркина, М.Г. Розовой, С.Я. Истомина, М.Е. Тамм. М.: Мир, 2009.- 679с.
2. Неорганическая химия. В 2-х т. Т. 2. /Пер. с англ. А.И.Жирова, Д.О. Чаркина, М.Г. Розовой, С.Я. Истомина, М.Е. Тамм. - М.: Мир, 2009.- 486 с.
3. Неорганическая химия. Химия элементов: Учебник в 2 томах/Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе – 2 изд., перераб. и доп. –М.:Изд-во МГУ; ИКЦ «Академкнига», 2007.-537 с.
4. Неорганическая химия / Д. Шрайвер, П. Эткинс. пер.с англ. А.И. Жирова. – М.: Мир, 2009.
5. Решебник к учебнику «Неорганическая химия» Д. Шрайвера, П. Эткинса./Пер.с англ. А.И. Жирова. М.: Мир, 2009.- 271 с.
6. Хьюи Дж. Неорганическая химия. М.: Химия, 1987.- 696 с.
7. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М.: Высшая школа, 1985.- 455 с.
8. Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений. Л.: Химия, 1987.- 288 с.
9. Берсукер И.Г. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1986.- 288 с.
10. Браун Т., Лемей Г. Химия в центре наук. М.: Мир. Т. 2. 1983.- 570 с.
11. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. Учеб. для вузов.- 3-е изд., перераб. и доп.- М.: Высш. шк., 1998. – 743 с.
12. Задачи и вопросы по общей и неорганической химии с ответами и решениями/ Ю.М. Коренев, А.Н. Григорьев, Н.Н. Желиговская, К.М.Дунаева. – М.: Мир, 2004. – 368 с.
13. Неорганическая химия; учеб. Для вузов / Д.А. Князев, С.Н. Смартыгин. - 3-е изд., испр. – М. : Дрофа, 2005. – 591 с.
14. Общая химия: учебник / А. В. Жолнин; под ред. В. А. Попкова, А.В. Жолнина. - 2012. - 400 с.
15. Кожина Л.Ф., Косырева И.В., Крылатова Я.Г. Комплексные соединения в неорганической химии. Учебно-методическое пособие для студентов направления «Педагогическое образование» профиль «Химия» Ч.1. Основные понятия химии комплексных соединений. Электронный ресурс. 2017. – 48 с. [http://elibrary.sgu.ru/uch\\_lit/1803.pdf](http://elibrary.sgu.ru/uch_lit/1803.pdf)
16. Кожина Л.Ф. Косырева И.В. Крылатова Я.Г. Комплексные соединения в неорганической химии. Ч.2. Строение комплексных соединений. Учебно-методическое пособие для студентов направления «Педагогическое

образование» профиль «Химия». Электронный ресурс. 2017. – с.  
[http://elibrary.sgu.ru/uch\\_lit/1824.pdf](http://elibrary.sgu.ru/uch_lit/1824.pdf)

17. Доронин С.Ю., Косырева И.В., Крылатова Я.Г., Смирнов А.Н., Черкесов А.А. Контрольные работы и методические указания по аналитической химии. Ч.1 Учебное пособие Саратов. 2012.  
[http://library.sgu.ru/uch\\_lit/618.pdf](http://library.sgu.ru/uch_lit/618.pdf)

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО