

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

Тема: Комплексні сполуки.

Викладач: Волобуєв Максим Миколайович
vmn2007@ukr.net

Кафедра загальної та неорганічної хімії,
НТУ «ХПІ»
Харків 2017

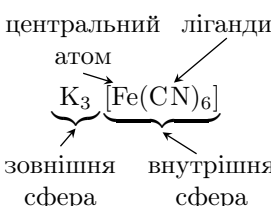
1 Визначення

Основні визначення

- Комплексні сполуки містять *комплекси*
- Комплекси:
 - складні групи, що виступають як єдине ціле
 - складаються з частинок, які здатні існувати самостійно
- Приклад
 - $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3$ – комплекс
 - $\text{SO}_4^{2-} \nrightarrow \text{S}^{6+} + 4\text{O}^{2-}$ – не комплекс
- Границя умовна
 - $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{Cr}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-}$
 - $\text{KV}(\text{SO}_4)_2 \rightleftharpoons \text{K}^+ + [\text{V}(\text{SO}_4)_2]^-$
- Утворення комплексів
 - $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$
 - $\text{AuCN} + \text{KCN} = \text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$

2 Структура

Структура комплексних сполук

- 

центральный атом

ліганди

К₃ [Fe(CN)₆]

зовнішня сфера

внутрішня сфера

центральный атом (ЦА) –
комплексоутворювач (d- елемент)
внутрішня сфера – комплекс
зовнішня сфера – протиіони
ліганди – іони (Cl⁻, C₂O₄²⁻) або молекули
(H₂O, CO, NH₃)
- *Координаційне число* (КЧ) – кількість «посадочних місць»
 - Зустрічаються КЧ від 1 до 12; найчастіше – 4 і 6
 - КЧ частіше за все дорівнює подвоєному заряду ЦА
- Координаційна ємність ліганда
 - Кількість місць, що потрібні для розташування навколо ЦА
 - *монодентатні* ліганди: Cl⁻, NH₃, H₂O, CN⁻ і т.ін.
 - *полідентатні* ліганди: ємність більше 1 (C₂O₄²⁻)

3 Номенклатура

Номенклатура комплексних сполук

- Спочатку називають *катион*, потім – аніон
 - $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ – *гексамміннікол (II)* хлорид
 - $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_6]$ – *калій* гексаціанонікелат (II)
- 2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса, 7 – гепта
- Ліганди: спочатку **аніони**, потім – молекули
 - $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]$ – *калій пентабром*аммінплатинат (IV)
 - $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{I}]\text{Cl}_2$ – *йод*пентааквакобальт (II) хлорид
- *Ступінь окиснення* комплексоутворювача
 - $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – *калій* гексаціаноферрат (II)
 - $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – *калій* гексаціаноферрат (III)

- Зв'язок структури з назвою

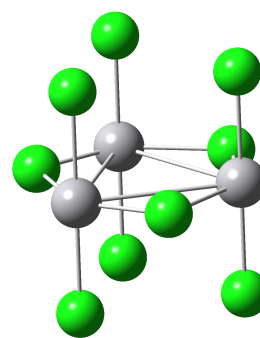
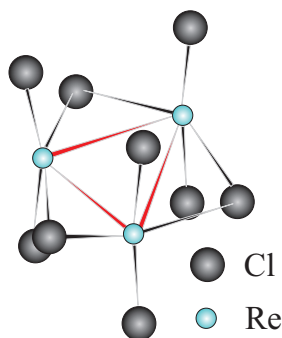
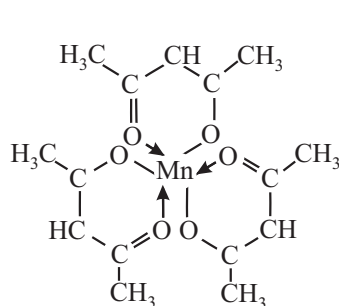
калій гексаціаноферрат (III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

4 Класифікація

Класифікація комплексних сполук

- Тип первинної дисоціації: кислота, основа, сіль
 $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$
- За природою лігандів
 - аквакомплекси ($[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$)
 - амінокомплекси ($[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$)
 - гідроксокомплекси ($[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$)
- За зарядом: катіонні, аніонні, нейтральні
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $\text{Li}[\text{AlH}_4]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$

- Цикличні та кластерні комплекси



5 Дисоціація

Дисоціація комплексних сполук

- Дисоціація відбувається у 2 етапи
 - первинна: $K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow 4K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}$
 - вторинна: $[Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftharpoons Fe^{2+} + 6CN^-$
- Вторинна дисоціація носить характер рівноваги

$$- K_{\text{нест}} = \frac{c(Fe^{2+})c^6(CN^-)}{c([Fe(CN)_6]^{4-})}$$

$$- K_{\text{ст}} = \frac{c([Fe(CN)_6]^{4-})}{c(Fe^{2+})c^6(CN^-)} - \text{рекомендується IUPAC}$$

$$- K_{\text{ст}} = 1/K_{\text{нест}}$$

- Чим більше $K_{\text{ст}}$, тим стійкішим є комплекс
- Ступінчата дисоціація

$$- [Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons [Ag(NH_3)]^+ + NH_3, \beta_1 = \frac{c([Ag(NH_3)]^+)c(NH_3)}{c([Ag(NH_3)_2]^+)}$$

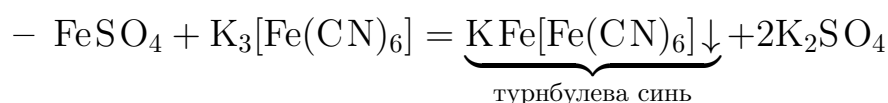
$$- [Ag(NH_3)]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + NH_3, \beta_2 = \frac{c(Ag^+)c(NH_3)}{c([Ag(NH_3)]^+)}$$

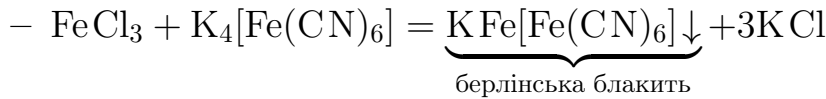
$$- [Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3, K_{\text{нест}} = \beta_1 \cdot \beta_2$$

6 Використання

Якісні реакції з комплексами

- Реакція на Fe^{2+} і Fe^{3+}





- Bi^{3+} дає з KI осад, що розчиняється у надлишку осаджувача
 - $\text{BiCl}_3 + 3\text{KI} = \text{BiI}_3 \downarrow + 3\text{KCl}$
 - $\text{BiI}_3 + \text{KI} = \text{K}[\text{BiI}_4]$
- Розділення галогенідів аргентуму
 - $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$
 - $\text{AgBr}, \text{AgI} + 2\text{NH}_3 \rightarrow$
 - $\text{Ag}\Gamma + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] + \text{Na}\Gamma$

7 Приклад завдання

- Чи буде утворюватись осад CdS , якщо до $0,1 \text{ M}$ розчину $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ додати рівний об'єм $0,1 \text{ M}$ розчину Na_2S ?
- Умова випадіння осаду: $c(\text{Cd}^{2+})c(\text{S}^{2-}) > K_S(\text{CdS}) = 8 \cdot 10^{-27}$
- Визначити $c(\text{S}^{2-})$ легко з $\text{Na}_2\text{S} \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{S}^{2-}$
 $c(\text{S}^{2-}) = 1/2 c_{\text{вих}}(\text{Na}_2\text{S}) = 0,05 \text{ M}$ (розведення при змішуванні)
- $c(\text{Cd}^{2+})$ знайдемо за схемою $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^-$

	$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	Cd^{2+}	CN^-		$K_{\text{уст}}([\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}) = 1,3 \cdot 10^{17}$
$c_{\text{вих}}$	0,05	–	–		$\frac{c([\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-})}{c(\text{Cd}^{2+})c^4(\text{CN}^-)} = 1,3 \cdot 10^{17}$
$c_{\text{реак}}$	x	–	–		$\frac{0,05-x}{x \cdot (4x)^4} = 1,3 \cdot 10^{17}$
$c_{\text{утв}}$	–	x	$4x$		Якщо $x \ll 0,05$, то
$c_{\text{рівн}}$	$0,05 - x$	x	$4x$		$256x^5 = 3,9 \cdot 10^{-19}$
- $x = c(\text{Cd}^{2+}) = 6,9 \cdot 10^{-5}$
- $c(\text{Cd}^{2+})c(\text{S}^{2-}) = 6,9 \cdot 10^{-5} \cdot 0,05 = 3,5 \cdot 10^{-6} > K_S$
- Висновок: осадок випаде