

Тема 10. Комплексные соединения

Занятие 2. Свойства комплексных соединений

Учебные вопросы:

1. Природа химической связи в комплексных соединениях.
2. Реакции комплексных соединений.
Устойчивость комплексных соединений и константа нестойкости.

Цели занятия:

1. Рассмотреть природу химической связи в комплексных соединениях.
2. Изучить реакции комплексных соединений и факторы, влияющие на устойчивость.
3. Рассмотреть применение комплексных соединений в военно-химической практике.

Основная литература:

1. Н.С. Ахметов. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа . 2003. С. 206-208.
2. Общая и неорганическая химия. Учебное пособие. СВРХБЗ. Ч 3. 2003. С. 83-96.

Дополнительная литература:

1. Учебная программа по дисциплине «Общая и неорганическая химия». 2001. 19 с.
2. М.И. Сафарова. Общая и неорганическая химия в схемах и таблицах. Ч.1. Теоретические основы неорганической химии. Учебное пособие. Саратов. СВРХБЗ. 2006. С. 80.

1. Природа химической связи в комплексных соединениях

Способы описания химической связи в комплексных соединениях

- 1. Метод валентных связей (МВС).**
- 2. Теория кристаллического поля (ТКП).**
- 3. Метод молекулярных орбиталей (ММО).**

Положения метода валентных связей

1. В комплексе связь между комплексообразователем и лигандами координационная (ковалентная, донорно-акцепторная).

Ионы внешней и внутренней сферы связаны ионной связью.

Донор электронов - лиганд с неподеленными электронными парами.

Акцептор электронов – комплексообразователь со свободными орбиталями.

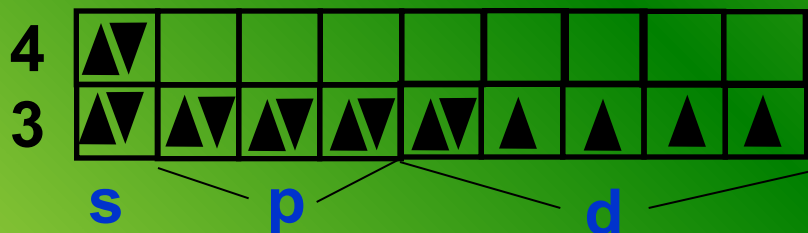
Степень перекрывания орбиталей - мера прочности связи.

2. В образовании связей участвуют гибридизованные орбитали комплексообразователя, что определяет геометрию комплекса.

3. Магнитные свойства определяются наличием неспаренных электронов.

ГЭФ и БЦЭФ комплексообразователя

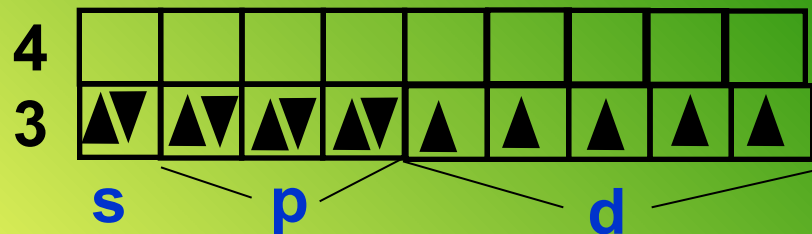
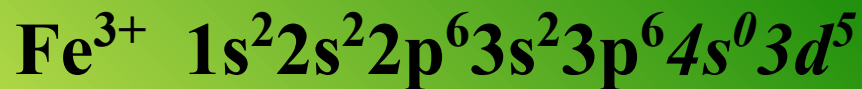
Атом Fe:



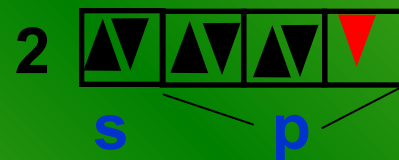
Ион F⁻:



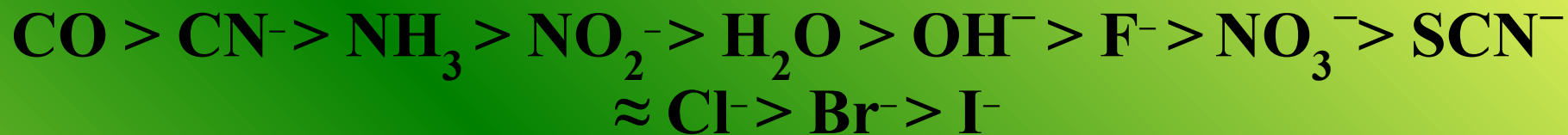
Ион Fe³⁺:



Ион CN⁻:



Спектрохимический ряд



4	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓			
3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑

Внешнесферный комплекс $[\text{FeF}_6]^{3-}$

4	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓					
3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

Внутрисферный комплекс $[\text{FeCN}_6]^{3-}$

Влияние поля лигандов на окраску комплексов

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	розовый
$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	ярко-розовый
$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$	оранжевый
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	буро-розовый

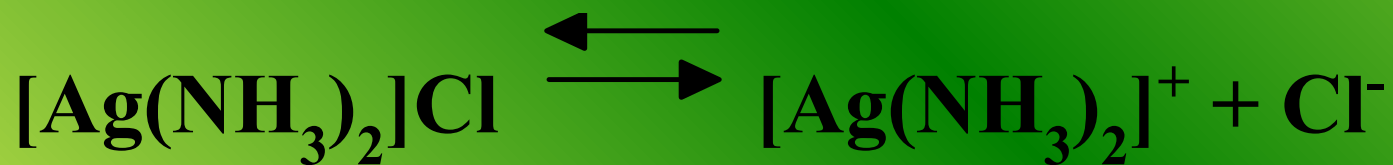
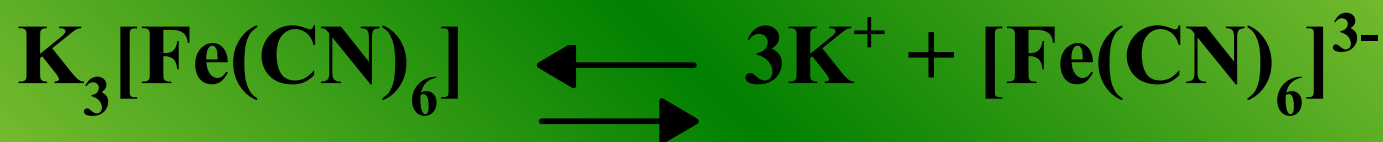
Усиление поля лигандов



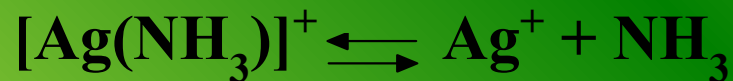
2. Реакции комплексных соединений.

Устойчивость комплексных соединений и константа нестойкости

Диссоциация КС
по внешней сфере
(первичная диссоциация)



Диссоциация КС по внутренней сфере (вторичная диссоциация)



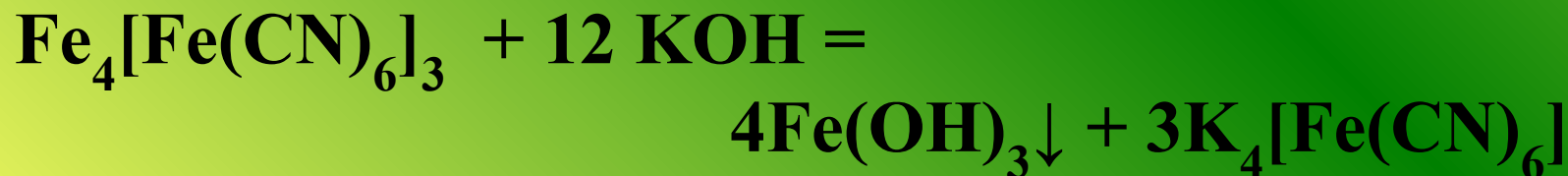
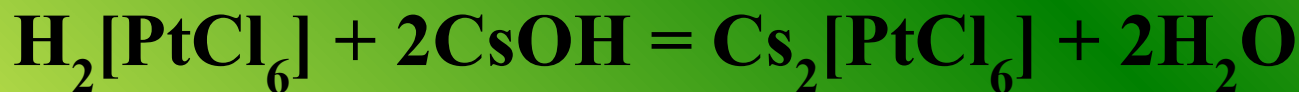
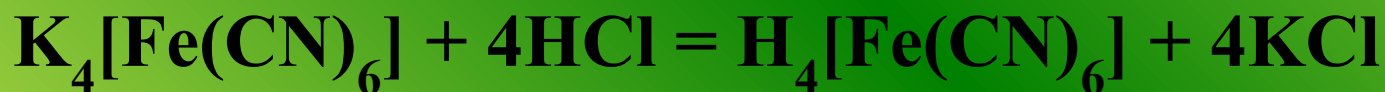
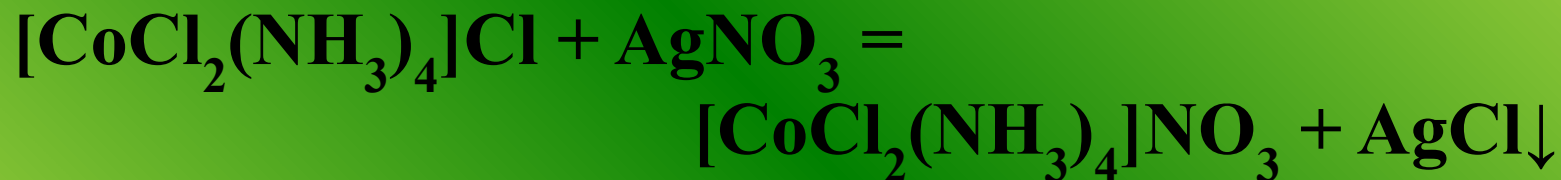
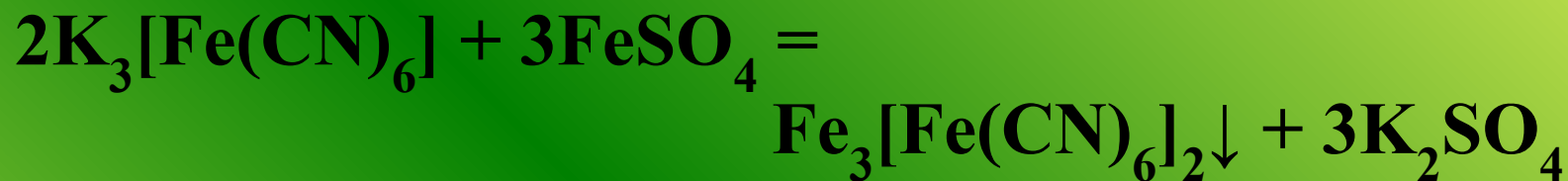
$$K_{\text{H}2} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 1,1 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{\text{H}1} = \frac{[\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+} = 4,8 \cdot 10^{-4}$$



$$K_{\text{уст}} = \frac{1}{K_{\text{H}}} \quad K_{\text{H}}^{\text{общ}} = \frac{[\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 5,8 \cdot 10^{-8}$$

Реакции комплексных соединений по внешней сфере



Ступенчатое образование и диссоциация бромидных комплексов меди (II)

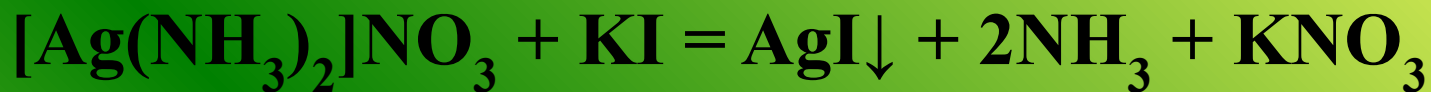


Реакции комплексных соединений с разрушением комплекса

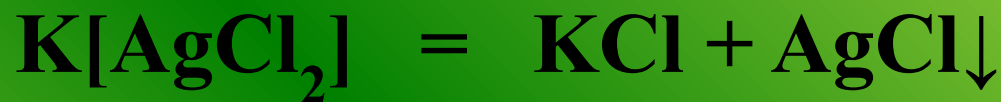
1. Образование более прочного комплекса



2. Образование малорастворимого соединения



3. Разбавление



4. Нагревание

t^0



5. Окислительно-восстановительные реакции



Сравнение прочности комплексов

При одинаковом координационном числе

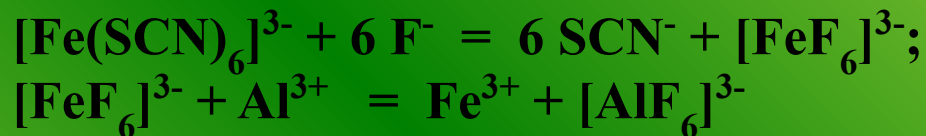
Сравнение общих констант нестойкости

При разном координационном числе

1. Расчет средней константы нестойкости $\overline{K_n}$
2. Расчет концентрации комплексообразователя в растворе.
3. Сравнение ступенчатых констант нестойкости

При одинаковом координационном числе

Сравнение прочности комплексов
по общим константам нестойкости



Комплекс	Общая константа нестойкости, $K_{\text{H}}^{\text{общ}}$
$[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$
$[\text{FeF}_6]^{3-}$	$7,9 \cdot 10^{-17}$
$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$2,1 \cdot 10^{-21}$

При разном координационном числе

1. Сравнение устойчивости комплексов по средней константе нестойкости

$$\overline{K}_n = \sqrt[n+1]{K_{\text{общ}}^n}$$

где n – координационное число

При разном координационном числе

2. Сравнение устойчивости комплексов по концентрации комплексообразователя

Пример.

Осуществима ли реакция



Концентрации $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ равны 0,1 моль/л.

$$K_{\text{общ}}^{\text{H}} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 5,8 \cdot 10^{-8};$$

$$K_{\text{общ}}^{\text{H}} [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 8,3 \cdot 10^{-10}$$

При разном координационном числе

3. Сравнение устойчивости комплексов по ступенчатым константам нестойкости

Комплекс	Ступенчатая константа нестойкости
$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$7,9 \cdot 10^{-8}$
$[\text{AlF}_5]^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$

Процессы образования и разрушения комплексов используются:

- в аналитической химии;
- при выделении химических элементов;
- в гальванотехнике;
- в борьбе с коррозией металлов;
- в производстве ядерного горючего;
- в практике дезактивации;
- при индикации токсических соединений
- при производстве веществ с заранее заданными свойствами в качестве катализаторов и т.д.