

**ПРИМЕНЕНИЕ ЗДМ К  
РАВНОВЕСИЯМ  
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И ИХ  
РОЛЬ  
В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**лектор – проф. Васюк С. А.**

**2016**

# План

1. Комплексные соединения их структура и классификация.
2. Константа образования и константа нестойкости КС. Взаимосвязь между ними и их применение в анализе.
3. Влияние различных факторов на комплексообразование.
4. Понятие о ВКС
5. Применение реакций комплексообразования в аналитической химии.

## Номенклатура

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  – хлорид диамминсребра;

$\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  – дицианоаргентат калия;

$[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$  – тритиоцианат железно.

## Классификация

- По знаку заряда:
  - а) катионные  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ;
  - б) анионные  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ;
  - в) нейтральные  $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]^0$
- По принадлежности к определенному классу соединений:
  - а) комплексные кислоты  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ ;
  - б) комплексные основания  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ ;
  - в) комплексные соли  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ .

# Классификация

- По характеру связи между составными частями комплекса:
  - а) внутрисферные имеют непосредственную (как правило, координационную) связь центрального атома с лигандами. В свою очередь подразделяются на:
    - однороднолигандные (содержат лиганды одного типа);
    - смешанолигандные (содержат лиганды различной природы);
    - ди- или полидентатнолигандные, образующие хелаты.
  - б) внешнесферные содержат дополнительные ионы или молекулы, не связанные непосредственно с центральным атомом.

# Классификация

- По числу центральных атомов:
  - а) моноядерные;
  - б) полиядерные.
- По скорости образования комплексов:
  - а) лабильные;
  - б) инертные.
- По природе лигандов:
  - а) аквакомплексы  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$ ;
  - б) аммиакаты  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ;
  - в) ацидокомплексы  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ ;
  - г) гидроксидокомплексы  $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$  и др.

## Константа образования



.....



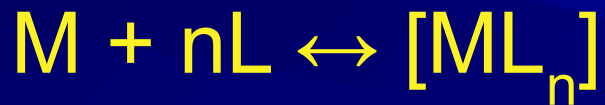
Константа образования или устойчивости  $\beta$ :



$$\beta_1 = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]}$$



$$\beta_2 = \frac{[ML_2]}{[ML] \cdot [L]}$$



$$\beta = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n}$$

$$\beta = \beta_1 \cdot \beta_2 \cdots \beta_n$$





$$\beta_1 = \frac{[[\text{AgNH}_3]^+]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]}$$

$$\beta_2 = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}{[[\text{AgNH}_3]^+] \cdot [\text{NH}_3]}$$

$$\beta = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}$$



## Константа нестойкости $K_{\text{нест.}}$

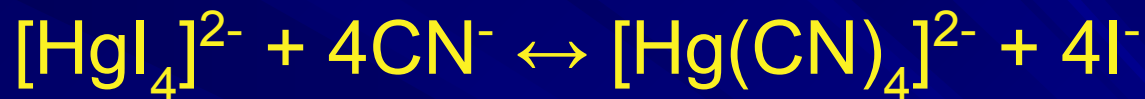
$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}$$

$$K_{\text{нест.}} = \frac{1}{\beta}; \quad \beta = \frac{1}{K_{\text{нест.}}}$$





## Переведение комплексообразователя в другой, более прочный, комплексный ион



$$K_{\text{нест.}}[\text{HgI}_4]^{2-} = 1,48 \cdot 10^{-30} \quad K_{\text{нест.}}[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} = 3,0 \cdot 10^{-42}$$

$$K_p = \frac{K_{\text{нест.}}[\text{HgI}_4]^{2-}}{K_{\text{нест.}}[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}} = \frac{1,48 \cdot 10^{-30}}{3,0 \cdot 10^{-42}} = 4,9 \cdot 10^{11}$$

[



где  $M = \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$

## Разрушение комплекса путем восстановления или окисления комплексообразователя



$$E^0 [\text{SbCl}_6]^{3-} / \text{Sb}\downarrow, 6\text{Cl}^- = +0,2 \text{ В}; \quad E^0 \text{Fe}^{2+} / \text{Fe} = -0,473 \text{ В}$$

$$K_p = 10^{\frac{(\Delta E^0) \cdot n}{0,0592}} = 10^{\frac{[0,20 - (-0,473)] \cdot 6}{0,0592}} = 10^{68}$$



а) осуществляется ли реакция:



$$K_p = \frac{\text{ПР}_{\text{AgCl}}}{K_{\text{нест.}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}} = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{5,9 \cdot 10^{-8}} = 3,02 \cdot 10^{-3}$$

б) Возможен ли перевод катионов VI группы из осадков гидроксидов в раствор аммиакатов:



$$K_p = \frac{P_{\text{Cu(OH)}_2}}{K_{\text{нест.}[\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+}}}$$

$$P_{\text{Cu(OH)}_2} = \sqrt[2+1]{\frac{\text{ПП}_{\text{Cu(OH)}_2}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{2,2 \cdot 10^{-20}}{4}} = 1,76 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{Cu(OH)}_2}}{K_{\text{нест.}[\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+}}} = \frac{1,76 \cdot 10^{-7}}{9,33 \cdot 10^{-13}} = 1,89 \cdot 10^5$$



$$K_p = \frac{P_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{K_{\text{нест.}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}^2}$$

$$P_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = \sqrt[2+1]{\frac{\Pi P_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{4}} = 6,46 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{K_{\text{нест.}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}^2} = \frac{6,46 \cdot 10^{-5}}{(5,9 \cdot 10^{-8})^2} = 1,86 \cdot 10^{12}$$