

Лекція 4.

*Рівновага комплексоутворення та
застосування її в аналітичній хімії.
Катіони VI аналітичної групи.*

Список літератури

- ▶ Аналітична хімія.: навч. посіб.[для здобувачів вищої освіти спеціальності 226 «Фармація, промислова фармація»].О.Іващенко, Л.Копанцева та ін. – Полтава: ПДМУ, 2023. – 162 с.
- ▶ Луцевич Д.Д., Мороз А.С., Грибальська О.В. Аналітична хімія: підручник. — 2-е вид. перероб. і доп. — К.: Медицина, 2009. — 416 с.
- ▶ Аналітична хімія: методичні вказівки до лабораторного практикуму [Текст] / А. Х. Драбкіна, Л. Д. Тарасова. – Д. 2007.- 37с
- ▶ Державна фармакопея України. — 1-е вид., допов. — Х.: РІРЕГ, 2004. 4. Коломієць І.В. Фізико-хімічні методи аналізу. — Х.: Вид-во НФаУ: Золоті сторінки, 2003.

План лекції

1. Будова комплексних сполук.
2. Дисоціація комплексних сполук.
3. Комплексні сполуки і подвійні солі.
4. Значення комплексних сполук в аналізі.
5. Внутрішньокомплексні сполуки.
6. Якісні реакції катіонів VI аналітичної групи

Комплексні сполуки –

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

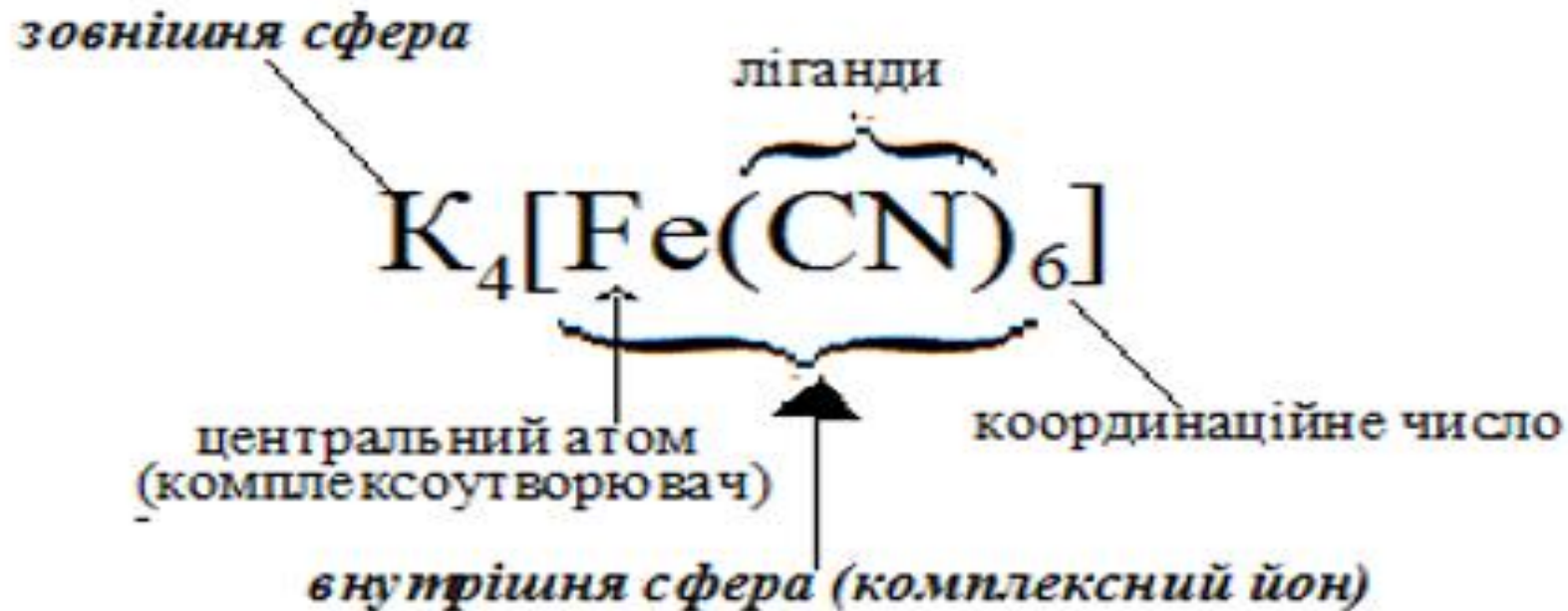
У 1893 р. швейцарський хімік Альфред Вернер розробив теорію, що пояснює будову комплексних сполук.

- ▶ крім головних валентностей, у атомів існують додаткові (побічні) валентності;
- ▶ насичення основних валентностей – це утворення сполук першого порядку типу: HCl , H_2O , CuCl_2 тощо;
- ▶ насичення побічних валентностей лежить в основі утворення сполук вищого порядку, наприклад: NH_4Cl , $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, які називають комплексними;
- ▶ комплексні сполуки мають центричну будову, тобто всі групи, що входять до їх складу, певним чином розташовані навколо атома-комплексоутворювача, або центрального атома.

За А. Вернером кожна сполука містить :

- ▶ комплексний йон, який складається з центрального атома — *комплексоутворювача*, та розміщених навколо нього *лігандів*.
- ▶ *комплексними йонами* є стійкі хімічні сполуки складної будови, які містять хоча б один ковалентний зв'язок, утворений за донорно-акцепторним механізмом.
- ▶ *центральный атом* — атом або йон, здатний притягувати до себе інші йони або нейтральні полярні молекули з утворенням стійкого угруповання
- ▶ *ліганди* (схематично позначені комірками) — молекули або йони, які є донорами електронних пар та безпосередньо зв'язані з комплексоутворювачем.
- ▶ загальне число зв'язків комплексоутворювача з лігандами, незалежно від їх механізму, називають його *координаційним числом*.

Схема-будова комплексної сполуки

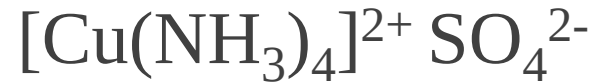


Донором електронних пар є ліганди, а акцептором — комплексоутворювач, який має вільні атомні орбіталі.

Класифікація комплексних сполук

► за зарядом внутрішньої сфери:

сполуки з комплексним катіоном



сполуки з комплексним аніоном



електронеутральні комплекси



Класифікація комплексних сполук за природою лігандів

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

- ▶ - аквакомплекси

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ гексаакваферум (III) хлорид.

- ▶ аміакати

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ тетраамінкупрум (II) сульфат

- ▶ карбоніли

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

Сполуки, лігандами яких є гідроксид-йони, -
гідроксокомплекси:

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

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

Сполуки, лігандами яких є кислотні залишки

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

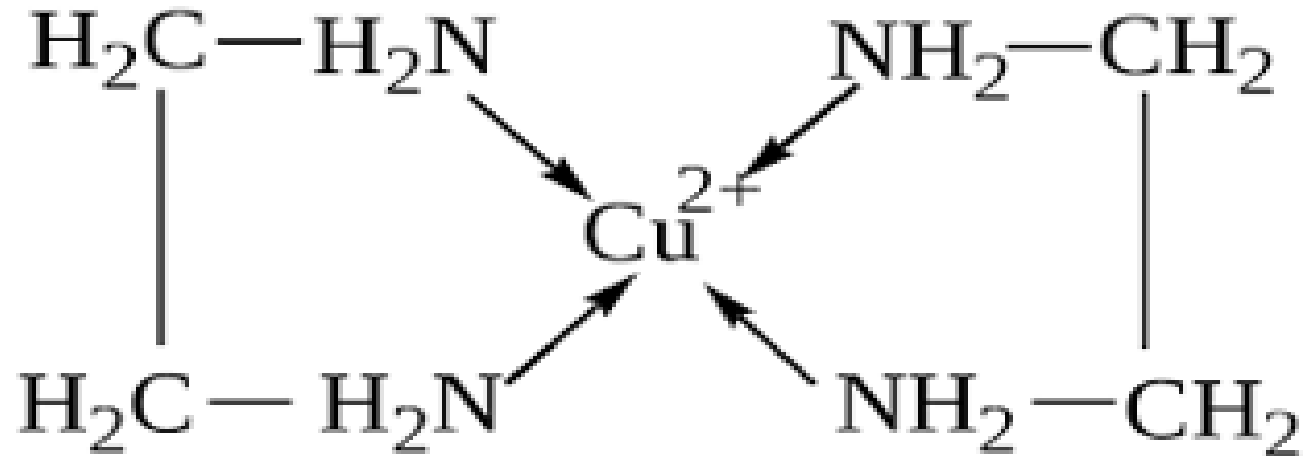
галогеніди – $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ $\text{Na}_4[\text{NiF}_6]$

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

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

Внутрішньокмплексні сполуки

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



Комплексні сполуки у розчинах

- Розчинні аніонні та катіонні комплексні сполуки у розведених водних розчинах найчастіше виявляють себе як сильні електроліти і піддаються електролітичній дисоціації, при якій внутрішня та зовнішня сфери існують у вигляді самостійних іонів

Такий процес називається *первинна дисоціація*,



вторинна дисоціація



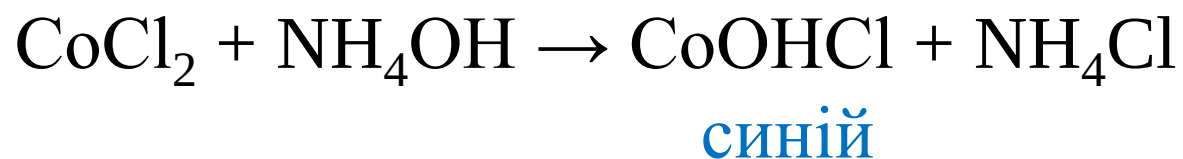
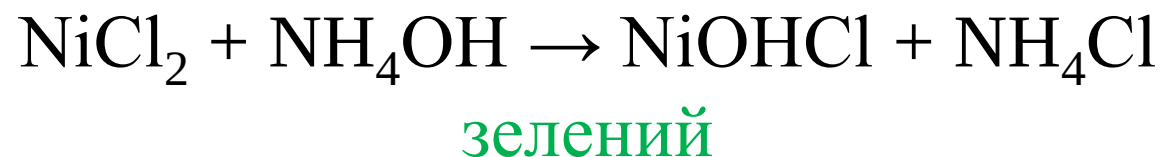
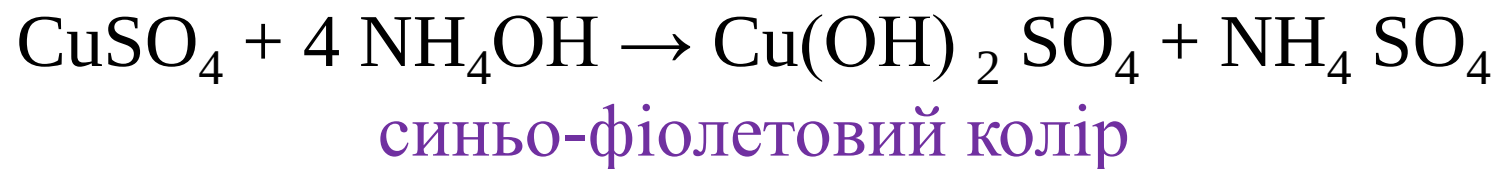
Оскільки комплексний іон виявляє себе як надзвичайно слабкий електроліт, вторинна дисоціація підлягає закону діючих мас. Тому можна записати вираз константи рівноваги, яка для комплексних іонів називається константа нестійкості:

$$K_{\text{нест}} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 6 \cdot 10^{-8}$$

$$K_{\text{нест}} [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = 10^{-22}.$$

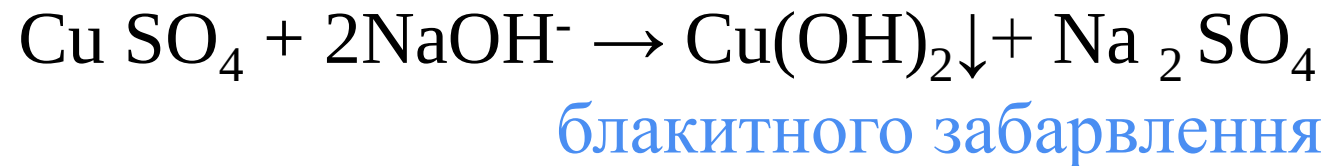
Катіони групи гідроксидів, що розчиняються в надлишку розчину аміаку (VI група) Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} .

Взаємодія з груповим реактивом

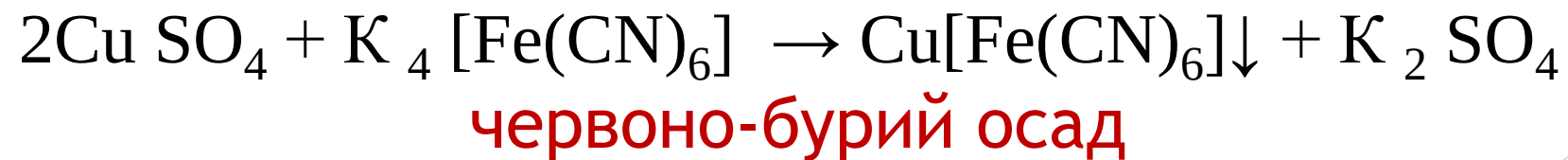


Реакції катіону міді (Cu^{2+})

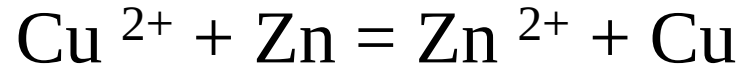
.Реакція з гідроксидами лужних металів



Реакція з жовтою кров'яною сіллю

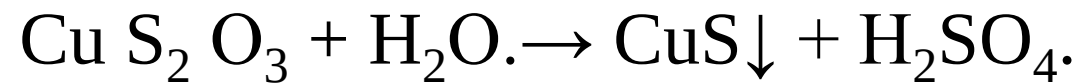
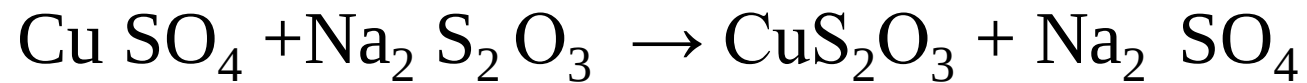


Реакція відновлення йонів Cu^{2+} до вільного металу



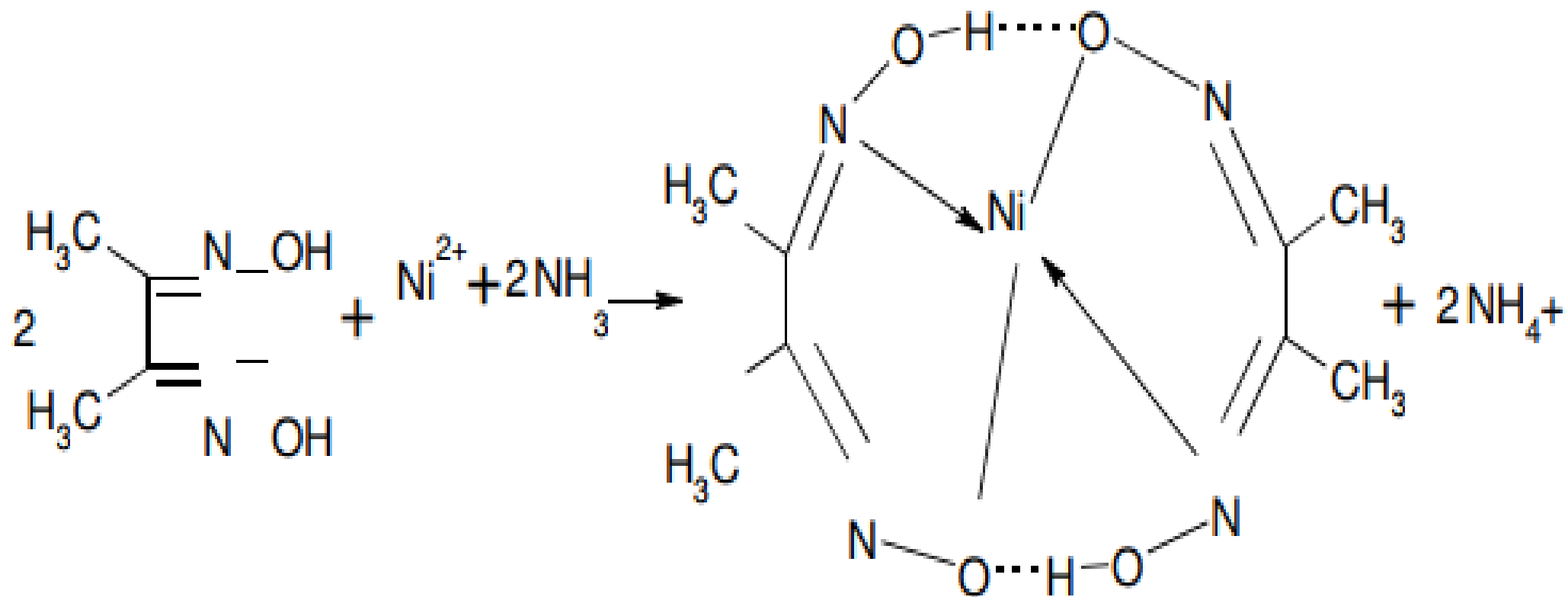
спостерігають виділення міді на цих пластинках

Реакція з натрій тіосульфатом



чорного кольору

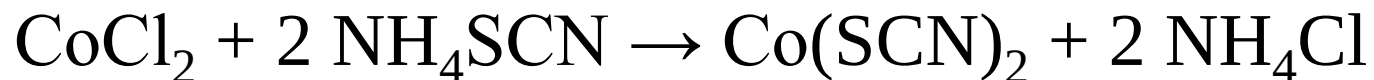
Взаємодія з реактивом Чугаєва



ясно-червоний осад нікол диметилгліоксиму

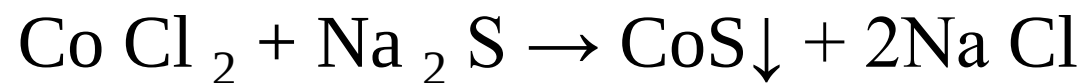
Реакції катіону кобальту (Co^{2+})

Взаємодія з амоній (I) тіоціонатом



Синьо-блакитного кольору

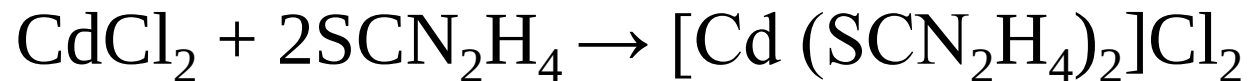
Реакція з натрій (амоній) сульфідом



чорний осад

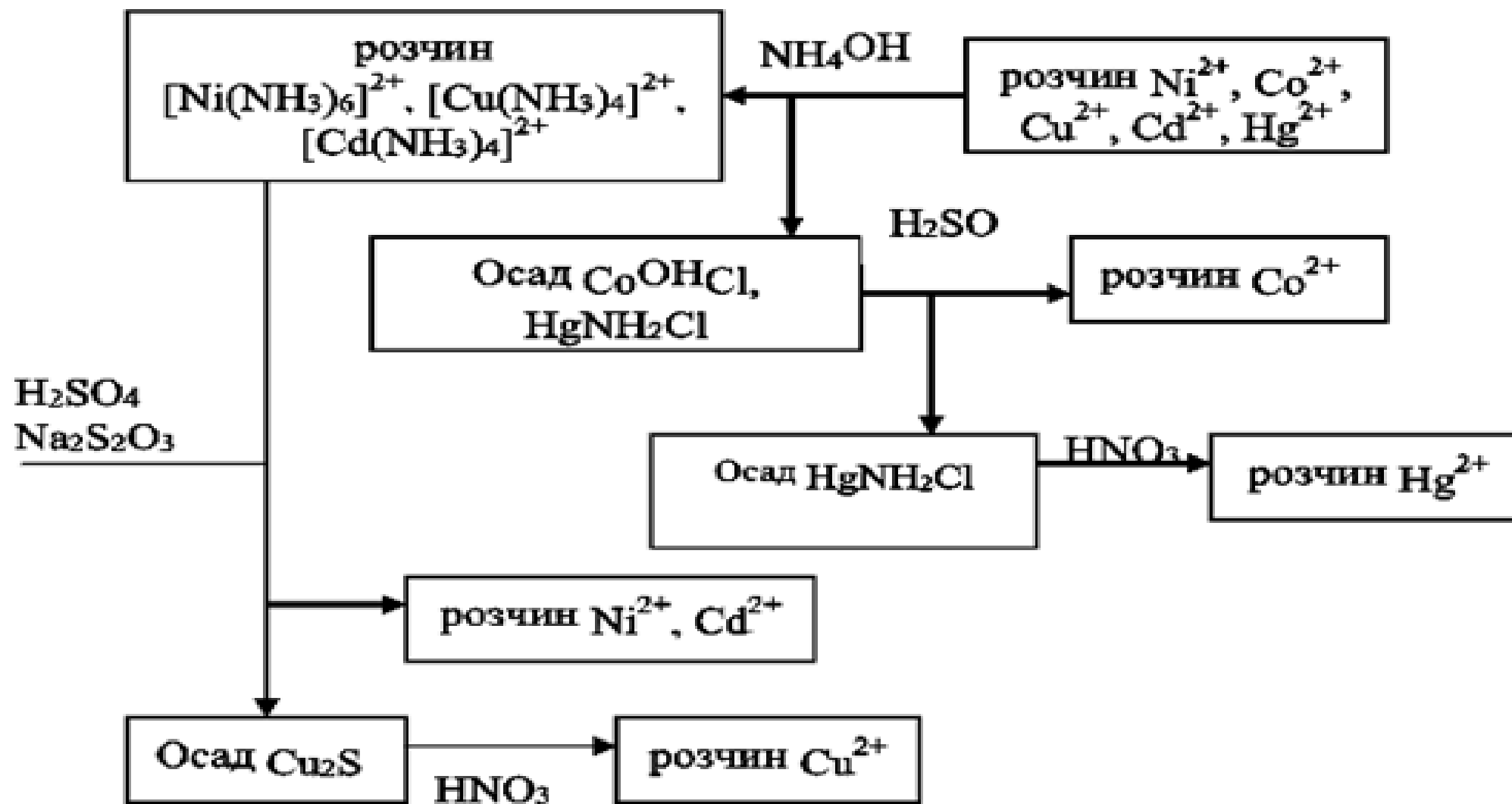
Реакції катіона Кадмію Cd^{+2}

Реакція з сульфідом натрію, сірководневою водою



Цей комплекс легко розкладається при дії сульфідних іонів, випадає осад CdS .

СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ КАТІОНІВ VI АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ



Дякую за увагу!