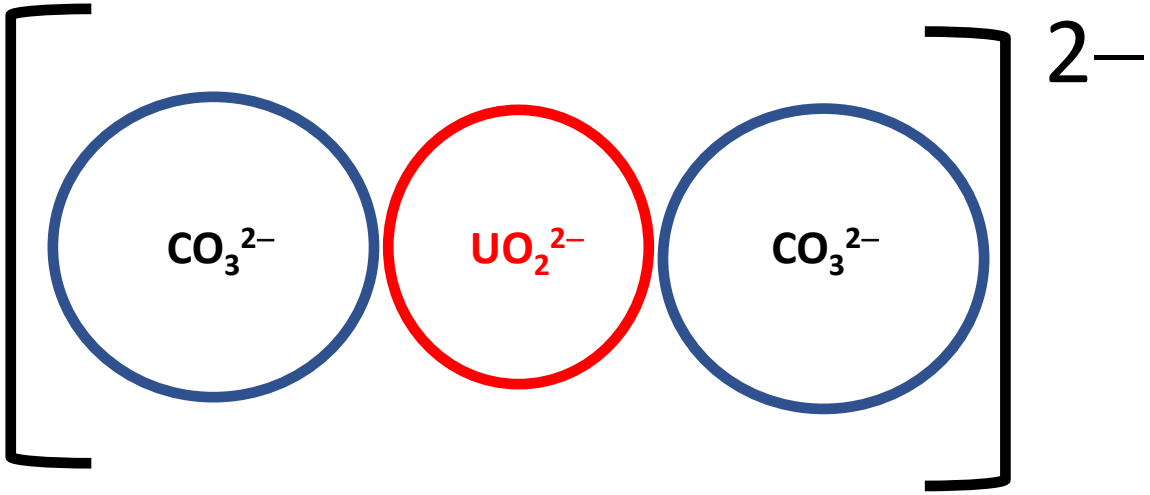
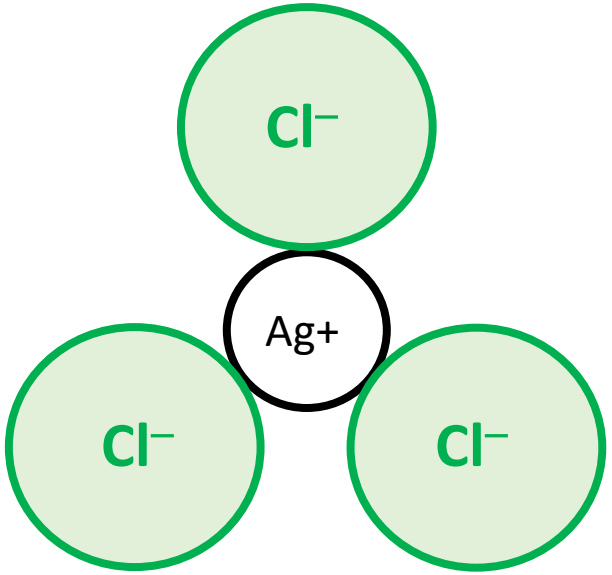
Тема 3. Комплексообразование



Карбонатный комплекс уранила
$(UO_2)(CO_3)_2^{2-}$

Комплексное соединение – это форма, образованная ассоциацией двух или более простых форм, каждая из которых способна существовать независимо. К простым формам относятся такие формы, составляющие которых не могут существовать в растворе отдельно.



В комплексном соединении (кроме ионных пар) выделяют ***центральный атом*** и окружающие его ***лиганды***. В роли центрального атома в комплексах, характерных для природных вод обычно выступают катионы, а лигандов – анионы (OH^-, Cl^-, CO_3^{2-}, HS^- и др.).

Взаимодействие между центральным атомом и лигандами может быть электростатическим и/или ковалентным. Во втором случае число лигандов не может превышать некоторого предела, обусловленного наличием электронов, способных образовывать общие электронные пары – ***координационного числа***.

Примеры:
$AgCl_3^{2-}$, $ZnCl_4^{2-}$

Примеры:
$ZnCl^+$, $ZnCl_2^0$, $ZnCl_3^-$, $ZnCl_4^{2-}$

Важнейшее свойство комплексных соединений – ***ступенчатое комплексообразование*** – образование комплексов с последовательно увеличивающимся числом лигандов вплоть до координационно-насыщенного соединения.

Комплексы с разнородными лигандами называют ***смешанными.***

Пример: $CuOHCl^{-}$

Известны сложные комплексы с несколькими центральными атомами – ***полиядерные.***

Пример: $HSb_2S_4^{-}$, $[(UO_2)_3(CO_3)_6]^{4-}$

Сильными лигандами – комплексообразователями являются природные группы растворимых органических соединений – фульвокислоты и гуминовые кислоты

Комплексные соединения способны быстро образовываться и быстро разрушаться, из-за чего они быстро приходят в равновесие с окружающим раствором.

С одной стороны, это создает большие сложности при изучении комплексообразования – комплексы нельзя выделить в чистом виде из раствора, потому что они при этом разрушаются. Исследование образования комплексов возможно физическими методами – спектроскопией (рентгеновской, УФ-, оптической).

С другой стороны, это позволяет для теоретического исследования комплексообразования эффективно использовать методы химической термодинамики.

Общие принципы физико-химического расчета реакций комплексообразования

Реакция диссоциации

$ZnCl_4^{2-} \rightarrow Zn^{2+} + 4Cl^-$

$$K_{\text{дисс}} = \frac{a_{Zn^{2+}}.a_{Cl^-}^4}{a_{ZnCl_4^{2-}}}$$

Реакция образования (устойчивости)

$Zn^{2+} + 4Cl^- \rightarrow ZnCl_4^{2-}$

$$K_{\text{обр}} = \frac{a_{ZnCl_4^{2-}}}{a_{Zn^{2+}}.a_{Cl^-}^4} = \beta$$

$$K_{\text{дисс}} = \frac{1}{\beta}$$

$$lg\left(K_{\text{дисс}}\right) = -lg\beta$$

Для ступенчатого комплексообразования:

K – константа полной диссоциации комплекса MeL_n

k_n – константа ступени диссоциации

$$K_n = k_1 k_2 \cdots k_n$$

Расчет константы реакции:

$$\Delta G_r^0 = -RTlnK_r \qquad (1)$$

$$\Delta G_r^0 = \sum \left(\nu_i \cdot \Delta_f G_i^o (\text{прод.}) \right) - \sum \left(\nu_j \cdot \Delta_f G_j^o (\text{исх.}) \right) \qquad (2)$$

Расчет концентрации комплекса MeL_n

$$K_{MeL_n} = \frac{a_{Me} \cdot a_L^n}{a_{MeL_n}}; \qquad a_i = m_i \cdot \gamma_i$$

$$m_{MeL_n} = \frac{m_{Me} \cdot \gamma_{Me} \cdot m_L^n \cdot \gamma_L^n}{K_{MeL_n} \cdot \gamma_{MeL_n}} \qquad (3)$$

Следствия комплексообразования для экологической геохимии

1) Увеличение растворимости твердых фаз;

2) Влияние на сорбцию

В комплексном соединении элемент имеет другой заряд и размер, чем свободный ион, вследствие чего сорбируется иначе.

3) Влияние на токсичность

Например, медь в виде свободного иона очень токсична, а в комплексах с органическими кислотами становится безвредной для живых организмов.

Ранее считалось, что все комплексные соединения менее токсичны, чем свободные ионы, на основе чего были выведены ряды токсичности для многих элементов. Сейчас выяснилось, что это утверждение не всегда верно и универсального закона не существует. К примеру хлоридный комплекс ртути значительно токсичнее свободного иона.

Решение домашней расчетной работы

Тип А - задачи 1 – 8 – расчет концентрации комплекса по заданным условиям

Тип Б - задачи 9 – 15 – выбор преобладающей формы (иона, комплекса) из заданного набора

Тип А. Расчет концентрации комплекса по заданным условиям

Рассчитать константу реакции

$$Au^+ + 2HS^- \rightarrow Au(HS)_2^-$$

и определить равновесную концентрацию комплексного иона.

Условия: t = 300°C R=8,314 Дж/моль

	Au^+	HS^-	$Au(HS)_2^-$
$\Delta_f G^o$, кДж/моль	143,124	5,102	-53,398
m_i, (моль)	$8{,}396 \cdot 10^{-17}$	$1{,}102 \cdot 10^{-4}$	**?**
γ_i	0,381	0,381	0,381

Решение:

1 шаг. Рассчитать константу реакции через свободные энергии участвующих веществ по уравнениям (1) и (2):

$\Delta_r G^\circ = \Sigma\nu\Delta_f G^\circ(\text{прод.}) - \Sigma\nu\Delta_f G^\circ(\text{исх.})$=-53,398 - (143,124 + 2×5,102)=-206,726 кДж

$$K_r = 10^{\left(-\frac{\Delta_r G^0}{2.303RT}\right)} = 10^{\left(-\frac{-206.726\cdot 1000}{2.303\cdot 8.314\cdot(273.15+300)}\right)} = 6.878\cdot 10^{18}$$

2 шаг. Рассчитать концентрацию комплекса по уравнению (3):

$$m_{Au(HS)_2^-} = K_r \cdot m_{Au^+} \cdot m_{HS^-}^2 \cdot \frac{\gamma_{Au^+} \cdot \gamma_{HS^-}^2}{\gamma_{Au(HS)_2^-}} =$$

= $6.932\cdot 10^{18} \times 8.396\cdot 10^{-17} \times \left(1.102\cdot 10^{-4}\right)^2 \times \frac{0.381\times 0.381^2}{0.381} = 1.018\cdot 10^{-6}$ (моль)

Тип Б. Выбор преобладающей формы из заданного набора

Определить главную форму нахождения Pb в растворе (морская вода, t=25°C).

	Pb^{2+}	$PbCl^{+}$	$PbCl_2^{o}$	$PbCl_3^{-}$	$PbCl_4^{2-}$	$PbOH^{+}$
pK дисс.	–	1,40	2,07	1,66	1,46	7,84
γ_i	0,185	0,67	1,07	0,67	0,165	0,67

a_{Cl^-}=0,362 pH=8,15

Решение:

Предварительные действия:

Для дальнейших расчетов потребуются следующие величины – активности лигандов и константы диссоциации комплексов.

а) Активности лигандов даны в условиях, кроме a_{OH^-}. Вместо нее в задачах, где в наборе форм присутствуют гидроксокомплексы, дано значение pH. a_{OH^-} рассчитывется через ЗДМ реакции диссоциации воды:

$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$; $Kw = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$; откуда

$pK_w = pH + pOH$; и $a_{OH^-} = 10^{-(pKw - pH)}$

При 25°C $pK_w = 14$, для других температур pK_w даны в условиях задачи.

б) Значения констант диссоциации получаем из данных в условия *pK*:

$K_i = 10^{-pKi}$

Решение (шаг 1):

Выбор преобладающей формы рационально делается по пошаговой схеме: на каждом шаге сравниваются концентрации двух форм, после чего меньшая форма исключается из рассмотрения. В результате при заданном исходном наборе N форм (ионов, молекул) через (N-1) шагов останется одна форма – преобладающая.

На первом шаге удобно провести сравнение свободного иона и какого-либо комплекса.
Для приведенного примера задачи – это Pb^{2+} и $PbCl^{+}$.
Уравнение диссоциации комплекса:

$$K_{PbCl^+} = \frac{a_{Pb^{2+}} \cdot a_{Cl^-}}{a_{PbCl^+}} = \frac{m_{Pb^{2+}} \cdot \gamma_{Pb^{2+}} \cdot a_{Cl^-}}{m_{PbCl^+} \cdot \gamma_{PbCl^+}}$$

Перенесем величины *m* влево, а *K* – вправо:

$$\frac{m_{PbCl^+}}{m_{Pb^{2+}}} = \frac{1}{K_{PbCl^+}} \frac{\gamma_{Pb^{2+}} \cdot a_{Cl^-}}{\gamma_{PbCl^+}} = \varphi$$

Подставим в выражение для φ численные значения из условий задачи:

$$\varphi = \frac{1}{0.0398} \cdot \frac{0{,}185 \cdot 0{,}362}{0{,}67} = 2.511$$

Если полученное значение $\varphi > 1$, то форма, стоящая в знаменателе – свободный ион Pb^{2+} исключается из дальнейшего рассмотрения, и переходим ко второму шагу – сравнению комплексов. Если на данном шаге $\varphi < 1$, то исключается комплекс, стоящий в числителе, и повторяем вышеописанный расчет для следующей формы в списке.

Решение (шаг 2):

Сравнение двух комплексов.
Запишем уравнения для диссоциации двух сравниваемых комплексов (в примере – это $PbCl^+$ и $PbCl_2°$):

$$K_{PbCl^+} = \frac{a_{Pb^{2+}} \cdot a_{Cl^-}}{a_{PbCl^+}} = \frac{m_{Pb^{2+}} \cdot \gamma_{Pb^{2+}} \cdot a_{Cl^-}}{m_{PbCl^+} \cdot \gamma_{PbCl^+}}$$

$$K_{PbCl_2^0} = \frac{a_{Pb^{2+}} \cdot a_{Cl^-}^2}{a_{PbCl_2^0}} = \frac{m_{Pb^{2+}} \cdot \gamma_{Pb^{2+}} \cdot a_{Cl^-}^2}{m_{PbCl_2^0} \cdot \gamma_{PbCl_2^0}}$$

Разделим уравнения почленно и перенесем концентрации комплексов влево, а константы – вправо:

$$\frac{m_{PbCl^+}}{m_{PbCl_2^0}} = \frac{K_{PbCl_2^0}}{K_{PbCl^+}} \cdot \frac{\gamma_{PbCl_2^0}}{a_{Cl^-} \gamma_{PbCl^+}} = \varphi_{1-2}$$

Подставим в выражение для $\varphi_{1\text{-}2}$ численные значения: $\varphi_{1-2} = \frac{0{,}00851}{0{,}0398} \cdot \frac{1{,}07}{0{,}362 \cdot 0{,}67} = 0{,}943$:

Если $\varphi_{1\text{-}2} < 1$, то концентрация комплекса $PbCl_2°$ выше, чем $PbCl^+$, последний должен быть исключен, и в дальнейшем сравнение будет проводиться с $PbCl_2°$.

При заданных в примере 6 формах, после 5-го шага сравнения останется одна преобладающая (в данном примере – $PbOH^+$).

Классификация химических элементов по преобладающим комплексным формам (С.Р.Крайнов)

1) Катионогенные элементы (преобладающее состояние Me^{n+})

Li, Na, R, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Ra, Tl^{+}

2) Элементы комплексообразователи

а) 8-электронные (преобладающие состояния Me^{n+}, MeF_n^m, $Me(CO3)_n^m$, $MeOH_n^m$, $Me_{орг}$)

Be, Mg, Al, Sc, Ga, Cr^{3+}, РЗЭ, V^{3+}, V^{4+}, Ni, Zr, Hf, Th, Nb, Ta, U^{4+}, U^{6+}

б) 18-электронные (Me^{n+}, $MeCl_n^m$, $MeBr_n^m$, MeI_n^m, $Me(SO_4)_n^m$, $Me(HS)_n^m$, $MeOH_n^m$, $Me(CO_3)_n^m$, $Me_{орг}$)

Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Pb, In, Tl^{3+}, Bi, Sn

3) Переходные (преобладающие состояния Me^{n+}, $MeOH_n^m$, $Me(SO_4)_n^m$, $Me_{орг}$)

Co, Ni, Mn^{2+}, Mn^{3+}, Mn^{4+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}

4) Анионогенные элементы

а) 8-электронные (преобладающие состояния A^{-}, анионы с кислородом AO_n^{m-} и органическим веществом)

B, C, Si, N, P, V^{5+}, Cr^{6+}, S^{4+}, S^{6+}, Se^{4+}, Se^{6+}, Te^{4+}, Te^{6+}, W, Mn^{6+}, Mn^{7+}, F, Cl, Br, I

б) 18-электронные (преобладающие состояния - анионы с кислородом AO_n^{m-} и серой AS_n^{m-})

Ge, As, Sb, Mo, Re